

TREATMENT LIQUID FOR SURFACE TREATING METAL, AND SURFACE TREATMENT METHOD

Publication number: JP2004190121

Publication date: 2004-07-08

Inventor: NAKAYAMA TAKAOMI; SATO HIROYUKI; AIJIMA TOSHIYUKI; OKADA EISAKU; YOSHIDA FUMIYA; SHIODA KATSUHIRO

Applicant: NIHON PARKERIZING; TOYOTA MOTOR CORP; DAIHATSU MOTOR CO LTD

Classification:

- International: C25D11/08; C23C22/34; C23C22/40; C23C22/44; C23C22/66; C23C22/72; C23C22/83; C25D11/30; C25D11/34; C25D11/04; C23C22/05; C23C22/70; C23C22/82; C25D11/02; (IPC1-7): C23C22/40; C23C22/66; C23C22/72; C23C22/83; C25D11/08; C25D11/30; C25D11/34

- European: C23C22/34; C23C22/44; C23C22/83

Application number: JP20020362640 20021213

Priority number(s): JP20020362640 20021213

Also published as:

EP1571237 (A1)
WO2004055237 (A1)
US2006185769 (A1)
MXPA05006156 (A)
CN1726304 (A)

more >>

Report a data error here

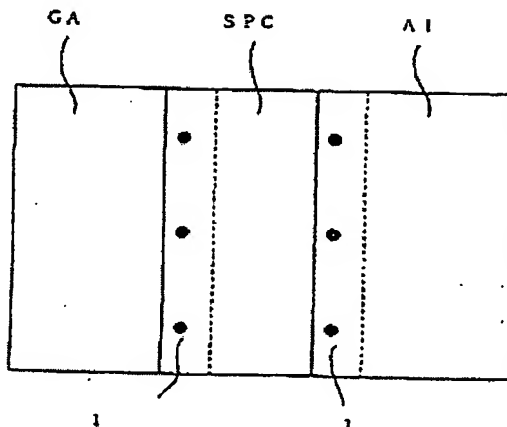
Abstract of JP2004190121

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a treatment liquid for surface treatment with which a surface treatment film having excellent corrosion resistance after coating can be precipitated on a metal surface without the incorporation of components harmful for the environment, and without generating sludge to form into waste, and to provide a surface treatment method.

SOLUTION: The treatment liquid for surface treating metal is a water based surface treatment liquid for surface treating a metallic material selected from an iron based material, a zinc based material, an aluminum based material and a magnesium based material respectively individually, or by two or more kinds thereamong at the same time. The treatment liquid comprises one or more kinds of compounds selected from zirconium compounds and titanium compounds by 5 to 5,000 ppm as the above metallic elements, further comprises free fluoride ions by 0.1 to 100 ppm, and also has a pH of 2 to 6. Calcium compounds, magnesium compounds or strontium compounds, nitrate radicals, oxoacid and/or oxoates, high polymer compounds and surfactants can further be incorporated into the treatment liquid. The metallic material is brought into contact with the treatment liquid, or is subjected to electrolytic treatment in the treatment liquid to form a film.

COPYRIGHT. (C)2004,JPO&NCIP

Fig.1



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

【物件名】

刊行物 7

【添付書類】

刊行物 7



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

JP 2004-190121 A 2004.7.8

(11) 特許出願公開番号

特開2004-190121

(P 2004-190121 A)

(43) 公開日 平成16年7月8日 (2004.7.8)

(51) Int. Cl.

F 1

テーマコード(参考)

C 23 C 22/40

C 23 C 22/40

4 K 0 2 6

C 23 C 22/66

C 23 C 22/66

C 23 C 22/72

C 23 C 22/72

C 23 C 22/83

C 23 C 22/83

C 25 D 11/08

C 25 D 11/08

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全21頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-362640 (P2002-362640)

(22) 出願日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(71) 出願人 000229597

日本パーカライジング株式会社

東京都中央区日本橋1丁目15番1号

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71) 出願人 000002967

ダイハツ工業株式会社

大阪府池田市ダイハツ町1番1号

(74) 代理人 100089406

弁理士 田中 宏

(74) 代理人 100096563

弁理士 樋口 榮四郎

(74) 代理人 100110168

弁理士 宮本 晴規

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属の表面処理用処理液及び表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】 環境に有害な成分を含まず、廃棄物となるスラッジを発生させることなく、金属表面に塗装後の耐食性に優れる表面処理皮膜を析出させ得る表面処理用処理液及び表面処理方法を提供する。

【解決手段】 鉄系材料、亜鉛系材料、アルミニウム系材料及びマグネシウム系材料から選ばれる金属材料をそれぞれ単独で或はその2種以上を同時に表面処理するための水系表面処理液であって、ジルコニウム化合物及びチタニウム化合物から選ばれる1種以上の化合物を上記金属元素として5～5000ppm含み、また遊離フッ素イオンを0.1～100ppm含み、且つpHが2～6である金属の表面処理用処理液である。この処理液には、更に、カルシウム化合物、マグネシウム化合物又はストロンチウム化合物、硝酸根、酸素酸及び／又は酸素酸塩、高分子化合物、界面活性剤を含有させてもよい。金属材料を上記の処理液と接触させて、或は上記処理液中で電解処理して、皮膜を形成させる。

10

(2)

JP 2004-180121 A 2004.7.8

【特許請求の範囲】

【請求項1】

鉄系材料、亜鉛系材料、アルミニウム系材料及びマグネシウム系材料から選ばれる金属材料をそれぞれ単独で或はその2種以上を同時に表面処理するための水系表面処理液であって、ジルコニウム化合物及びチタニウム化合物から選ばれる1種以上の化合物を上記金属元素として5～5000ppm含み、また遊離フッ素イオンを0.1～100ppm含み、且つpHが2～6であることを特徴とする金属の表面処理用処理液。

【請求項2】

更にカルシウム化合物、マグネシウム化合物及びストロンチウム化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物を含み、前記化合物の濃度が、前記金属元素として、カルシウム化合物の場合は5～100ppm、マグネシウム化合物又はストロンチウム化合物の場合は10～5000ppmである請求項1に記載の金属の表面処理用処理液。

【請求項3】

更に硝酸根を1000～50000ppm含む請求項1又は2項に記載の金属の表面処理用処理液。

【請求項4】

更に HClO_4 、 HBrO_3 、 HNO_3 、 HNO_2 、 HMnO_4 、 HVO_3 、 H_2O_2 、 H_2WO_4 及び $\text{H}_2\text{M}_2\text{O}_8$ 並びにこれらの塩類の中から選ばれる少なくとも1種の酸素酸及び/又は酸素酸塩を含む請求項1～3のいずれか1項に記載の金属の表面処理用処理液。

【請求項5】

更に水溶性高分子化合物及び水分散性高分子化合物から選ばれる少なくとも1種の高分子化合物を含む請求項1～4のいずれか1項に記載の金属の表面処理用処理液。

【請求項6】

更にノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤及びカチオン系界面活性剤から選ばれる少なくとも1種の界面活性剤を含む請求項1～5のいずれか1項に記載の金属の表面処理用処理液。

【請求項7】

鉄系材料、亜鉛系材料、アルミニウム系材料及びマグネシウム系材料から選ばれる金属材料のそれぞれ単独を或はその2種以上を同時に、請求項1～6のいずれか1項に記載の表面処理用処理液と接触させることを特徴とする金属の表面処理方法。

【請求項8】

金属材料を表面処理用処理液と接触させた後に、水洗し或いは水洗せずに、更にコバルト、ニッケル、すず、銅、チタニウム及びジルコニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物の酸性水溶液と接触させることを特徴とする請求項7に記載の金属の表面処理方法。

【請求項9】

金属材料を表面処理用処理液と接触させた後に、水洗し或いは水洗せずに、更に水溶性高分子化合物及び水分散性高分子化合物から選ばれる少なくとも1種の高分子化合物を含む処理液と接触させることを特徴とする請求項7に記載の金属の表面処理方法。

【請求項10】

鉄系材料、亜鉛系材料、アルミニウム系材料及びマグネシウム系材料から選ばれる金属材料のそれぞれ単独を或はその2種以上を同時に、該金属材料を陰極として、請求項1～6のいずれかに記載の表面処理用処理液にて電解処理することを特徴とする金属の表面処理方法。

【請求項11】

金属材料を表面処理用処理液中にて電解処理した後に、水洗し或いは水洗せずに、更にコバルト、ニッケル、すず、銅、チタニウム及びジルコニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物の酸性水溶液と接触させることを特徴とする請求項10に記載の金属の表面処理方法。

【請求項12】

(3)

JP 2004-190121 A 2004.7.8

金属材料を表面処理用処理液中にて電解処理した後に、水洗し或いは水洗せずに、更に水溶性高分子化合物及び水分散性高分子化合物から選ばれる少なくとも1種の高分子化合物を含む処理液と接触させることを特徴とする請求項10に記載の金属の表面処理方法。

【請求項13】

鉄系材料、亜鉛系材料、アルミニウム系材料及びマグネシウム系材料から選ばれた、脱脂・清浄化処理していない金属材料のそれぞれ単独を或はその2種以上を同時に、請求項6に記載の表面処理用処理液と接触させることを特徴とする金属の表面処理方法。

【請求項14】

鉄系金属材料表面に請求項7～13のいずれかに記載の表面処理方法によって形成されたチタニウム及びジルコニウムから選ばれる金属元素の少なくとも1種を含む表面処理皮膜を有し、且つ該表面処理皮膜の付着量が前記金属元素換算で $30\text{mg}/\text{m}^2$ 以上であることを特徴とする金属材料。

10

【請求項15】

亜鉛系金属材料表面に請求項7～13のいずれかに記載の表面処理方法によって形成されたチタニウム又はジルコニウムから選ばれる金属元素の少なくとも1種を含む表面処理皮膜を有し、且つ該表面処理皮膜の付着量が前記金属元素換算で $20\text{mg}/\text{m}^2$ 以上であることを特徴とする金属材料。

【請求項16】

アルミニウム系金属材料表面に請求項7～13のいずれかに記載の表面処理方法によって形成されたチタニウム又はジルコニウムから選ばれる金属元素の少なくとも1種を含む表面処理皮膜層を有し、且つ該表面処理皮膜の付着量が前記金属元素換算で $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以上であることを特徴とする金属材料。

20

【請求項17】

マグネシウム系金属材料表面に請求項7～13のいずれかに記載の表面処理方法によって形成されたチタニウム又はジルコニウムから選ばれる金属元素の少なくとも1種を含む表面処理皮膜層を有し、且つ前記表面処理皮膜の付着量が前記金属元素換算で $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以上であることを特徴とする金属材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

30

本発明は、自動車車体に代表される様な鉄系材料、亜鉛系材料、アルミニウム系及びマグネシウム系材料の単独或はその2種乃至4種からなる構造物の金属材料表面に、それぞれ単独に或はその2種乃至4種を同時に、塗装後の耐食性に優れる表面処理皮膜を析出させることを可能とする表面処理用処理液、及び表面処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

金属表面に塗装後の耐食性に優れる表面処理皮膜を析出させる手法としては、りん酸亜鉛処理法やクロメート処理法が現在一般に用いられている。りん酸亜鉛処理法は、冷延鋼板等の鋼、亜鉛めっき鋼板及び一部のアルミニウム合金表面に耐食性に優れる皮膜を析出させることができる。しかしながら、りん酸亜鉛処理を行う際には、反応の副生成物であるスラッジの発生が避けられず、且つアルミニウム合金の種類によっては塗装後の耐食性を十分に確保することができない。アルミニウム合金に対しては、クロメート処理を施すことによって十分な塗装後の性能を確保することが可能である。しかしながら、昨今の環境規制から処理液中に有害な6価クロムを含むクロメート処理は敬遠される方向にある。そこで、処理液中に有害成分を含まない表面処理方法として、以下に示す発明が提案されている。

40

【0003】

例えば、孤立電子対を持つ窒素原子を含有する化合物、及び前記化合物とジルコニウム化合物を含有する金属表面用ノンクロムコーティング剤が提案されている（特許文献1参照）。この方法は、前記組成物を塗布することによって、有害成分である6価クロムを含ま

50

(4)

JP 2004-190121 A 2004.7.8

ずに、塗装後の耐食性、及び密着性に優れた表面処理皮膜を得ることを可能とするものである。しかしながら、対象とされる金属材料がアルミニウム合金に限られており、且つ塗布乾燥によって表面処理皮膜を形成せしめるため、自動車車体の様な複雑な構造物に塗布することは困難である。

【0004】

そこで、化成反応によって塗装後の密着性及び耐食性に優れた表面処理皮膜を析出させる方法として多数の方法が提案されている（例えば、特許文献2、特許文献3、特許文献4及び特許文献5参照）。しかしながら、何れの方法も対象とされる金属材料が、素材そのものの耐食性に優れたアルミニウム合金に限定されており、鉄系材料や亜鉛系材料表面に表面処理皮膜を析出させることは不可能であった。

10

【0005】

また、金属アセチルアセトネートと、水溶性無機チタン化合物又は水溶性無機ジルコニウム化合物とからなる表面処理組成物で、塗装後の耐食性及び密着性に優れた表面処理皮膜を析出せしめる手法が提案されている（特許文献6参照）。この方法を用いることによって、適用される金属材料がアルミニウム合金以外にマグネシウム、マグネシウム合金、亜鉛、及び亜鉛めっき合金にまで拡大された。しかしながら、この方法では冷延鋼板等の鉄系材料表面に表面処理皮膜を析出させることは不可能であり、鉄系材料を同時に処理することはできない。

【0006】

更に、クロムフリー塗布型酸性組成物による金属表面処理方法、例えば、耐食性に優れた皮膜となり得る成分の水溶液を金属表面に塗布した後、水洗工程を行わずに焼き付け乾燥することによって皮膜を固定化する金属表面処理方法が提案されている（特許文献7参照）。この方法は、皮膜の生成に化学反応を伴わないため、亜鉛めっき鋼板、冷延鋼板及びアルミニウム合金等の金属表面に皮膜処理を施すことが可能である。しかしながら、前記特許文献1に開示された発明と同様に、塗布乾燥によって皮膜を生成させるため、自動車車体の様な複雑な構造物に均一な皮膜処理を施すことは困難である。

20

【0007】

従って、従来技術では環境に有害な成分を含まず、廃棄物となるスラッジが発生しない処理液で、自動車車体の様に冷延鋼板等の鉄系材料と亜鉛めっき鋼板等の亜鉛系材料、更にアルミニウム系及びマグネシウム系材料の2種乃至4種を同時に処理し、耐食性と密着性に優れた表面処理を施すことは不可能であった。

30

【0008】

【特許文献1】

特開2000-204485号公報

【特許文献2】

特開昭58-138978号公報

【特許文献3】

特開平8-176841号公報

【特許文献4】

特開平9-25438号公報

40

【特許文献5】

特開平9-31404号公報

【特許文献6】

特開2000-199077号公報

【特許文献7】

特開平5-195244号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来技術では不可能であった、環境に有害な成分を含まず、廃棄物となるスラッジが発生しないで、鉄系材料、亜鉛系材料、アルミニウム系及びマグネシウム系材料の

50

(5)

JP 2004-190121 A 2004.7.8

表面に塗装後の耐食性に優れた表面処理皮膜を析出させることを可能とする表面処理用処理液を提供し、また自動車車体の様に鉄系材料、亜鉛系材料、アルミニウム系及びマグネシウム系材料の2種乃至4種を組み合わせた構造物の金属表面に、塗装後の耐食性に優れた表面処理皮膜を同一組成、同一条件で、同時に析出させることを可能とする表面処理用処理液を提供し、更にこの表面処理用処理液を用いる表面処理方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記課題を解決するための手段について鋭意検討した結果、従来技術にはない表面処理用処理液及び表面処理方法を完成するに至った。

すなわち本発明は、鉄系材料、亜鉛系材料、アルミニウム系材料及びマグネシウム系材料から選ばれる金属材料をそれぞれ単独で或はその2種以上を同時に表面処理するための水系表面処理液であって、ジルコニウム化合物及びチタニウム化合物から選ばれる1種以上の化合物を上記金属元素として5~5000ppm含み、また遊離フッ素イオンを0.1~100ppm含み、且つpHが2~6であることを特徴とする金属の表面処理用処理液である。

【0011】

この表面処理用処理液には、更にカルシウム化合物、マグネシウム化合物及びストロンチウム化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物を含有させてもよい。その際のこれらの化合物の濃度は、これらの金属元素として、カルシウム化合物の場合は5~100ppm、マグネシウム化合物又はストロンチウム化合物の場合は10~5000ppmが好ましい。この処理液には、更に硝酸根を1000~50000ppm含有させるのが好ましい。また、更に、 HClO_4 、 HBrO_3 、 HNO_3 、 HNO_2 、 HMnO_4 、 HVO_3 、 H_2O_2 、 H_2WO_4 及び H_2MoO_4 並びにこれらの塩類の中から選ばれる少なくとも1種の酸系酸及び/又は酸系酸塩を含有させるのが好ましい。これらの表面処理用処理液には、更に水溶性高分子化合物及び水分散性高分子化合物から選ばれる少なくとも1種の高分子化合物を含有させてもよいし、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤及びカチオン系界面活性剤から選ばれる少なくとも1種の界面活性剤を含有させてもよい。

【0012】

また、本発明は、鉄系材料、亜鉛系材料、アルミニウム系材料及びマグネシウム系材料から選ばれる金属材料のそれぞれ単独を或はその2種以上を同時に、上述の表面処理用処理液と接触させることを特徴とする金属の表面処理方法である。この表面処理方法において、金属材料を表面処理用処理液と接触させた後に、水洗し或いは水洗せずに、更に、コバルト、ニッケル、すず、銅、チタニウム及びジルコニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物の酸性水溶液と接触させてもよく、また水溶性高分子化合物及び水分散性高分子化合物から選ばれる少なくとも1種の高分子化合物を含む処理液と接触させてもよい。

【0013】

また、本発明は、鉄系材料、亜鉛系材料、アルミニウム系材料及びマグネシウム系材料から選ばれる金属材料のそれぞれ単独を或はその2種以上を同時に、該金属材料を陰極として、上述の表面処理用処理液中にて電解処理することを特徴とする金属の表面処理方法である。この表面処理方法において、金属材料を表面処理用処理液中にて電解処理した後に、水洗し或いは水洗せずに、更に、コバルト、ニッケル、すず、銅、チタニウム及びジルコニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物の酸性水溶液と接触させてもよく、また水溶性高分子化合物及び水分散性高分子化合物から選ばれる少なくとも1種の高分子化合物を含む処理液と接触させてもよい。

【0014】

また、本発明は、鉄系材料、亜鉛系材料、アルミニウム系材料及びマグネシウム系材料から選ばれた、脱脂・清浄化処理してない金属材料のそれぞれ単独を或はその2種以上を同時に、上述のノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤及びカチオン系界面活性剤か

(6)

JP 2004-190121 A 2004.7.8

ら選ばれる少なくとも1種の界面活性剤を含有させた表面処理液と接触させて、金属表面の脱脂処理と皮膜形成処理を同時に行うことができる方法である。

【0015】

また、本発明は、鉄系材料、亜鉛系材料、アルミニウム系材料及びマグネシウム系材料から選ばれる金属材料表面に、上述の表面処理方法によって形成されたチタニウム及びジルコニウムから選ばれる金属元素の少なくとも1種を含む表面処理皮膜を有し、且つ該表面処理皮膜の付着量が、前記金属元素換算で、鉄系金属材料表面の場合には $30\text{mg}/\text{m}^2$ 以上であり、亜鉛系金属材料表面の場合には $20\text{mg}/\text{m}^2$ 以上であり、アルミ系金属材料表面の場合には $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以上であり、マグネシウム系金属材料表面の場合には $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以上であることを特徴とする金属材料である。

10

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明は、鉄系材料、亜鉛系材料、アルミニウム系材料及びマグネシウム系材料から選ばれる金属材料をそれぞれ単独で或はその2種以上を同時に表面処理し、塗装後の耐食性に優れる表面処理皮膜を析出させる技術に係わる。ここで鉄系材料とは、冷延鋼板及び熱間圧延鋼板等の鋼板、鋳鉄及び焼結材等の鉄系金属を言う。また、亜鉛系材料とは、亜鉛ダイキャストや亜鉛含有めっきを言う。この亜鉛含有めっきは、亜鉛又は亜鉛と他の金属（例えば、ニッケル、鉄、アルミニウム、マンガン、クロム、マグネシウム、コバルト、鉛及びアンチモン等の少なくとも1種の金属）との合金及び不可避不純物によりめっきされたものを言い、そのめっき方法は例えば溶融めっき、電気めっき、蒸着めっき等で制限はない。

20

また、アルミニウム系材料とは、5000系アルミニウム合金や6000系アルミニウム合金の様なアルミニウム合金板材やADC-12に代表されるアルミニウム合金ダイキャスト等を示す。更に、マグネシウム系材料とは、マグネシウム合金を用いた板材やダイキャスト等を言う。

【0017】

本発明は、前記金属材料の単独を構成部材に含む構造物、或は前記金属材料の2種乃至4種を構成部材に含む構造物に適用される。そして、前記金属材料の2種乃至4種を構成部材に含む構造物に適用する場合は、2種乃至4種の金属材料の表面を同時に表面処理することができるものである。ここで、2種乃至4種の金属材料を同時に表面処理する場合は、異種金属同士が接触しない状態であっても構わないし、溶接、接着、リベット止め等の接合方法によって異種金属同士が接合接触した状態でも構わない。

30

【0018】

本発明の表面処理用処理液は、ジルコニウム化合物及びチタニウム化合物から選ばれる1種以上の化合物を上記金属元素として5~5000ppm含み、遊離フッ素イオンを0.1~100ppm含み、且つpHが2~8の処理液である。ここで、本発明で用いられるジルコニウム化合物としては、 ZrCl_4 、 ZrOCl_2 、 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 、 ZrOSO_4 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 、 H_2ZrF_6 、 H_2ZrF_6 の塩、 ZrO_2 、 ZrOB 、 r_2 、及び ZrF_4 などが挙げられる。またチタニウム化合物としては、 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、 TiOSO_4 、 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{OC}_2\text{O}_4$ 、 H_2TiF_6 、 H_2TiF_6 の塩、 TiO_2 、及び TiF_4 などが挙げられる。本発明ではジルコニウム化合物が好ましく使用される。

40

【0019】

本発明に用いられるジルコニウム化合物及びチタニウム化合物から選ばれる1種以上の化合物の濃度は、前記金属元素として（すなわち、ジルコニウム及び/又はチタニウムとして）5~5000ppmであることが好ましく、より好ましくは10~3000ppmである。本発明の表面処理用処理液及び表面処理方法を用いて得られる皮膜はジルコニウム又はチタニウムの酸化物や水酸化物であるため、前記ジルコニウム化合物又はチタニウム化合物から選ばれる1種以上の化合物の濃度がジルコニウム及び/又はチタニウムとして5ppmよりも小さいと、皮膜主成分濃度が小さいために耐食性を得るために十分な付着

50

(7)

JP 2004-190121 A 2004.7.8

量を実用的な処理時間で得ることが困難となる。また、濃度が5000ppmよりも大きい場合は、十分な付着量は得られるが、それ以上耐食性を向上させる効果はなく、経済的に不利なだけである。

【0020】

ジルコニウム化合物又はチタニウム化合物は、酸性溶液には比較的溶解するが、アルカリ溶液中では不安定であり、容易にジルコニウム又はチタニウムの酸化物又は水酸化物として析出する。本発明の表面処理用処理液のpHは2~6、より好ましいpHは3~6である。このpHで被処理金属材料を本発明の表面処理用処理液と接触させると、被処理金属材料の溶解反応が起こる。そして、被処理金属材料が溶解することによって、被処理金属材料界面ではpHの上昇が起こり、ジルコニウム及びチタニウムの酸化物又は水酸化物が皮膜として被処理金属材料表面に析出するのである。

【0021】

本発明の表面処理用処理液では、その中に遊離フッ素イオンを存在させる。遊離フッ素イオンを存在させるには、表面処理用処理液にフッ素化合物を添加する。この遊離フッ素イオンの供給源としては、フッ化水素酸、 H_2ZrF_6 、 H_2ZrF_6 の塩、 H_2TiF_6 、 H_2TiF_6 の塩、 H_2SiF_6 、 H_2SiF_6 の塩、 HBF_4 、 HBF_4 の塩、 $NaHF_2$ 、 KHF_2 、 NH_4HF_2 、 NaF 、 KF 、及び NH_4F などが挙げられる。遊離フッ素イオンは、表面処理用処理液中におけるジルコニウム化合物及びチタニウム化合物の安定性を向上させる作用を有する。更に、遊離フッ素イオンは、本発明の表面処理の対象とする金属材料である鉄系材料、亜鉛系材料、アルミニウム系材料及びマグネシウム系材料の何れの材料に対しても酸性溶液中での溶解反応を促進する作用を有する。従って、フッ素化合物を添加して遊離フッ素イオンを存在させることによって、本発明の表面処理用処理液の安定性を高めながら、且つ被処理金属材料に対する反応性をも高めることが可能となる。

【0022】

本出願人は、先に、鉄又は亜鉛の少なくとも1種を含む金属の表面を処理するための表面処理用組成物及び表面処理用処理液について、チタニウム化合物やジルコニウム化合物とフッ素含有化合物とを用い、表面処理用組成物及び表面処理用処理液中の前記金属元素の合計モル重量Aとフッ素含有化合物中の全フッ素原子をHFに換算したときのモル重量Bの比A/Bを特定範囲すなわち0.06~0.18にすることを提案した(PCT/JPO2/05880)。本発明によれば、チタニウム化合物やジルコニウム化合物の金属元素の濃度と、pHと、遊離フッ素イオンの濃度とを規定することによって、上記の特定範囲外においても、鉄系材料、亜鉛系材料、アルミニウム系材料及びマグネシウム系材料から選ばれる金属材料をそれぞれ単独で或はその2種以上を同時に表面処理することが可能である。

【0023】

鉄系材料、亜鉛系材料、アルミニウム系及びマグネシウム系材料は、各々の反応性が異なるために、従来技術では、前記金属材料の2種以上を同時に表面処理することは不可能であった。本発明においては、表面処理用処理液の安定性と反応性のバランスを遊離フッ素イオンの濃度を調整することによって自在に変えることができるため、反応性の異なる、鉄系材料、亜鉛系材料、アルミニウム系及びマグネシウム系材料の2種以上を同時に、又は各々単独に表面処理を施すことが可能である。

【0024】

ここで言う遊離フッ素イオンの濃度は、市販のイオン電極を用いて測定されるフッ素イオン濃度を示す。本発明の表面処理用処理液中の遊離フッ素イオンの濃度は0.1~100ppmであることが好ましく、より好ましくは、2~70ppmである。遊離フッ素イオンの濃度が100ppmよりも高い場合は、被処理金属材料の溶解反応は促進されるが、表面処理用処理液中でのジルコニウム化合物及びチタニウム化合物が非常に安定であるため、被処理金属材料界面でpHが上昇しても皮膜として析出し難くなる。また、0.1ppmよりも小さい場合は、表面処理用処理液の安定性と反応性の向上に対する効果が小さく、遊離フッ素イオンを含有させる意味が無くなる。

(8)

JP 2004-190121 A 2004.7.8

【0025】

本発明における遊離フッ素イオンは、表面処理用処理液の安定性及び反応性の向上作用の他に、被処理金属材料の溶解によって溶出した成分を表面処理用処理液中に安定に保つ作用を担う。従来技術の一つであるりん酸亜鉛処理の場合は、例えば鉄系金属材料から溶出した鉄イオンがりん酸と不溶性の塩であるりん酸鉄を作るためスラッジが発生する。本発明の表面処理用処理液においても、処理液中にりん酸根を含ませることができるが、りん酸根の濃度が1.0g/lを超えると、スラッジが発生することがある。また、処理槽の容量に対して著しく被処理金属材料の処理量が多い場合は、溶出した成分を可溶化するために、例えば、硫酸、塩酸等の無機酸；酢酸、蔞酸、酒石酸、クエン酸、琥珀酸、グルコン酸、フタル酸等の有機酸；溶出成分をキレートすることができるキレート剤などを、1 10種又は2種以上添加してもよい。

【0026】

本発明の表面処理用処理液には、カルシウム化合物、マグネシウム化合物及びストロンチウム化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種以上を含むことができる。本発明は、ある特定濃度のジルコニウム化合物及びチタニウム化合物を含む水溶液の遊離フッ素イオンの濃度をある一定範囲にすることによって、鉄系材料、亜鉛系材料、アルミニウム系及びマグネシウム系材料の2種乃至4種を同時に、又は各々単独に表面処理を施すことを可能としたものである。ここで、前記カルシウム化合物、マグネシウム化合物又はストロンチウム化合物に含まれる金属元素（カルシウム、マグネシウム又はストロンチウム）は、水溶液中でフッ素とフッ化物の塩を生成することによって、水溶液中の遊離フッ素イオン濃度を一定の値に保とうとする作用を有する。この作用によって、様々な種類の被処理金属材料を同時に表面処理しても、その使用比率に依らず、常に一定な遊離フッ素イオン濃度が保たれるため、それぞれの被処理金属材料に最適な皮膜付着量が得られる。 20

【0027】

本発明に用いることができるカルシウム化合物、マグネシウム化合物又はストロンチウム化合物としては、例えばこれら金属元素の酸化物、水酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩及び炭酸塩などが挙げられる。また、カルシウム化合物、マグネシウム化合物及びストロンチウム化合物以外にも、フッ素含有水溶液中の遊離フッ素イオン濃度を一定に保つ作用がある化合物であれば、無機物、有機物の如何を問わず、本発明に用いることができる。 30

【0028】

本発明に用いるマグネシウム化合物又はストロンチウム化合物の濃度は、前記金属元素として、10～5000ppmであることが好ましく、より好ましくは100～3000ppmである。カルシウム化合物の場合は、フッ化カルシウムの溶解度が著しく小さいためにカルシウムとして5～100ppmが好ましく、より好ましくは5～50ppmである。ここで、前記化合物の濃度が上限値よりも大きい場合は、表面処理用処理液の安定性が損なわれ連続操業上の支障が生じる可能性がある。また、前記化合物の濃度が下限値よりも小さい場合は、特に鉄系材料上の本発明の皮膜の付着量が低下する恐れがある。

【0029】

また、本発明の表面処理用処理液には硝酸根を1000～50000ppm、より好ましくは、1000～30000ppm添加することができる。硝酸根は、酸化剤として作用し、本発明における皮膜析出反応を促進する作用と、前記カルシウム化合物、マグネシウム化合物又はストロンチウム化合物の表面処理用処理液中での溶解度を高める作用を有する。従って、硝酸根の濃度が1000ppmよりも小さい場合でも、耐食性に優れた皮膜を析出させることはできるが、前記カルシウム化合物、マグネシウム化合物又はストロンチウム化合物の濃度が高い場合には、表面処理用処理液の安定性が損なわれる恐れがある。また、硝酸根の濃度は50000ppmで十分であり、それ以上硝酸根を添加しても経済的に不利となるだけである。 40

【0030】

また、本発明の表面処理用処理液には、 HClO_4 、 HBrO_3 、 HNO_3 、 HNO_2 、 HMnO_4 、 HVO_3 、 H_2O_2 、 H_2WO_4 及び H_2MoO_4 からなる群から選ばれる少なくとも1 50

(9)

JP 2004-190121 A 2004.7.8

種の酸素酸及び／又はこれらの酸素酸の塩類を添加することができる。酸素酸又はその塩は、被処理素材に対する酸化剤として作用し、本発明に於ける皮膜形成反応を促進する。上記の酸素酸又はこれらの酸素酸の塩類の添加濃度には特に限定はないが、10～5000ppm程度の添加量で酸化剤としての効果を充分に発揮する。

【0031】

更に、本発明の表面処理用処理液には、水溶性高分子化合物及び水分散性高分子化合物から選ばれる少なくとも1種の高分子化合物を添加してもよい。本発明の表面処理用処理液を用いて表面処理した金属材料は十分な耐食性を有しているが、潤滑性などの更なる機能が必要な場合には、所望の機能に応じて高分子化合物を選択して添加し、皮膜の物性を改質してもよい。上記の水溶性高分子化合物及び水分散性高分子化合物としては、例えばポリビニルアルコール、ポリ(メタ)アクリル酸、アクリル酸とメタクリル酸との共重合体、エチレンと(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリルレートなどのアクリル系単量体との共重合体、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体、ポリウレタン、アミノ変性フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂など金属の表面処理に常用されている高分子化合物を用いることができる。

【0032】

本発明の表面処理用処理液を用いて金属の表面を処理するには、常法で表面を脱脂処理し、清浄化した被処理金属材料を表面処理用処理液に接触させるだけでよい。これによって、金属材料表面にジルコニウム及びチタニウムから選ばれる金属元素の酸化物及び／又は水酸化物からなる皮膜が析出し、密着性及び耐食性の良い表面処理皮膜層が形成される。この接触処理はスプレー処理、浸漬処理及び流しかけ処理などのいかなる工法も用いることができ、この接触方法は性能に影響を及ぼさない。前記金属の水酸化物を純粋な水酸化物として得ることは、化学的に困難であり、一般には、前記金属の酸化物に水と水が付いた形態も水酸化物の範疇に入れている。従って、前記金属の水酸化物は熱を加えることによって、最終的には酸化物となる。本発明における表面処理皮膜層の構造は、表面処理を施した後、常温又は低温で乾燥した場合は、酸化物と水酸化物が混在した状態、更に、表面処理後に高温で乾燥した場合は、酸化物のみ乃至は酸化物が多い状態になっていると考えられる。

【0033】

本発明における表面処理用処理液の使用条件には、特に限定はない。本発明の表面処理液の反応性は、表面処理用処理液中のジルコニウム化合物又はチタニウム化合物の濃度と、遊離フッ素イオン濃度を変えることによって自在にコントロールできる。そのため、処理温度及び処理時間は処理浴の反応性との組合せで、いかようにも変えることが可能である。

【0034】

また、上記の表面処理用処理液に、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤及びカチオン系界面活性剤の群の中から選ばれる少なくとも1種の界面活性剤を添加して表面処理に用いることができる。この表面処理用処理液を用いて金属材料を表面処理する場合は、被処理金属材料を予め脱脂処理し、清浄化しなくとも良好な皮膜を形成させることができる。すなわち、この表面処理用処理液は脱脂化兼用表面処理剤として使用できる。

【0035】

また、本発明の表面処理用処理液を用いて金属の表面を処理するには、被処理金属材料を陰極とし、表面処理用処理液中で電解を行う方法を採用することもできる。ここで、被処理金属材料を陰極として電解処理を行うと、陰極界面では水素の還元反応が起りpHが上昇する。pHの上昇に伴い、陰極界面でのジルコニウム化合物及び／又はチタニウム化合物の安定性が低下し、酸化物若しくは水を含んだ水酸化物として表面処理皮膜が析出する。

【0036】

また、被処理金属材料を表面処理用処理液と接触した後、或いは表面処理用処理液中で電解処理した後、水洗し又は水洗せずに、コバルト、ニッケル、すず、銅、チタニウム及

(10)

JP 2004-190121 A 2004.7.8

びジルコニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物の酸性水溶液、若しくは水溶性高分子化合物及び水分散性高分子化合物から選ばれる少なくとも1種の高分子化合物を含む処理液と接触させることによって、更に、本発明の効果を高めることができる。

【0037】

本発明によって得られた表面処理皮膜層は、薄膜で優れた塗装性能を示すが、被処理金属材料の表面状態によっては、表面処理皮膜層に微細な欠陥部が存在する可能性がある。そこで、コバルト、ニッケル、すず、銅、チタニウム及びジルコニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物の酸性水溶液、又は水溶性高分子化合物及び水分散性高分子化合物から選ばれる少なくとも1種の高分子化合物を含む処理液と接触させることによって、上記の微細な欠陥部が被覆され耐食性が更に高まるのである。

【0038】

上記したコバルト、ニッケル、すず、銅、チタニウム及びジルコニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物は、特に限定はないが、入手が容易である前記金属元素の酸化物、水酸化物、フッ化物、錯フッ化物、塩化物、硝酸塩、オキシ硝酸塩、硫酸塩、オキシ硫酸塩、炭酸塩、オキシ炭酸塩、りん酸塩、オキシりん酸塩、亜硫酸塩、オキシ亜硫酸塩及び有機金属化合物等を用いることができる。また、前記金属元素を含む酸性水溶液のpHは2~6であることが好ましく、りん酸、硝酸、硫酸、フッ化水素酸、塩酸、及び、有機酸等の酸や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、及びアミン類等のアルカリで調整することができる。

【0039】

また、上記した水溶性高分子化合物及び水分散性高分子化合物から選ばれる少なくとも1種の高分子化合物としては、例えばポリビニルアルコール、ポリ(メタ)アクリル酸、アクリル酸とメタクリル酸との共重合体、エチレンと(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリルレートなどのアクリル系単量体との共重合体、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体、ポリウレタン、アミノ変性フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、タンニン及びタンニン酸とその塩、及びフィチン酸等を用いることができる。

【0040】

本発明は、被処理金属材料表面にジルコニウム及び又はチタニウムから選ばれる金属元素の酸化物及び/又は水酸化物からなる表面処理皮膜層を設けることで、金属材料の耐食性を飛躍的に高めることを可能としたものである。ここで、前記金属元素の酸化物及び水酸化物は、酸やアルカリに侵され難く化学的に安定な性質を有している。実際の金属の腐食環境では、金属の溶出が起こるアノード部ではpHの低下が、また還元反応が起こるカソード部ではpHの上昇が起こる。従って、耐酸性及び耐アルカリ性に劣る表面処理皮膜は、腐食環境下で溶解しその効果が失われていく。本発明における表面処理皮膜層の主成分は、酸やアルカリに侵されにくいいため、腐食環境下においても優れた効果が持続する。

【0041】

また、前記の金属元素の酸化物及び水酸化物は、金属と酸素を介したネットワーク構造を作るため、非常に良好なバリアー皮膜となる。金属材料の腐食は、使用される環境によっても異なるが、一般には水と酸素が存在する状況での酸素要求型腐食であり、その腐食スピードは塩化物等の成分の存在によって促進される。ここで、本発明の表面処理皮膜層は、水、酸素及び腐食促進成分に対するバリアー効果を有するため、優れた耐食性を発揮できる。

【0042】

ここで、前記バリアー効果を利用して、冷間圧延鋼板、熱間圧延鋼板、鋳鉄及び焼結材等の鉄系材料の耐食性を高めるには、前記金属元素換算で30mg/m²以上の付着量が必要であり、好ましくは40mg/m²以上、より好ましくは50mg/m²以上の付着量である。また、亜鉛又は亜鉛めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板等の亜鉛系材料の耐食性を高めるには、前記金属元素換算で20mg/m²以上の付着量が必要であり、好ましくは30mg/m²以上の付着量である。更に、アルミニウム粉物及びアルミニウム合金

(11)

JP 2004-190121 A 2004.7.8

板等のアルミニウム系材料の耐食性を高めるには、前記金属元素換算で 10 mg/m^2 以上の付着量が必要であり、好ましくは 20 mg/m^2 以上の付着量である。また、マグネシウム合金板及びマグネシウム錯物等のマグネシウム系材料の耐食性を高めるには、前記金属元素換算で 10 mg/m^2 以上の付着量が必要であり、好ましくは 20 mg/m^2 以上の付着量である。付着量の上限に関しては特に制限はないが、付着量が 1 g/m^2 を超えると、表面処理皮膜層にクラックが発生し易くなり、均一な皮膜を得る作業が困難となる。従って、鉄系材料、亜鉛系材料、及びアルミニウム系材料ともに、付着量の上限は、 1 g/m^2 より好ましくは 800 mg/m^2 である。

【0043】

【実施例】

以下に実施例を比較例とともに挙げ、本発明の表面処理用処理液及び表面処理方法の効果を具体的に説明する。なお、実施例で使用した被処理素材、脱脂剤及び塗料は市販されている材料の中から任意に選定したものであり、本発明の表面処理用処理液及び表面処理方法の実際の用途を限定するものではない。

【0044】

【供試板】

実施例と比較例の供試板に、冷延鋼板、熔融亜鉛メッキ鋼板、アルミニウム合金板及びマグネシウム合金板を用いた。この供試板の略号と内訳を以下に示す。

なお、表面処理後の外観の評価にはSPC、GA及びAIの3種類の金属材料をスポット溶接で接合した状態の供試板を用いた。表面処理皮膜層の付着量の評価にはSPC、GA、AI、Mgのそれぞれ個々の供試板と、SPC、GA及びAIの3種類の金属材料をスポット溶接で接合した状態の供試板とを用いた。塗装性能の評価には、SPC、GA及びAIの3種類の金属材料をスポット溶接で接合した状態の供試板を用い、表面処理、塗装、塗装性能評価までの一連の試験を実施した。図1は、SPC、GA及びAIの3種類の金属材料をスポット溶接した供試板の平面図、図2はその正面図である。1はスポット溶接部を示す。

・SPC（冷延鋼板：JIS-G-3141）

・GA（両面合金化熔融亜鉛メッキ鋼板：メッキ目付量 45 g/m^2 ）

・AI（アルミニウム合金板：6000系アルミニウム合金）

・Mg（マグネシウム合金板：JIS-H-4201）

【0045】

【処理工程】

実施例、比較例の処理工程は次のとおりである。

実施例1～4、実施例7及び比較例1～4：アルカリ脱脂→水洗→皮膜化成処理→水洗→純水洗→乾燥

実施例5：アルカリ脱脂→水洗→電解化成処理→水洗→純水洗→乾燥

実施例6：皮膜化成処理（脱脂化成兼用）→水洗→純水洗→乾燥

実施例8：アルカリ脱脂→水洗→皮膜化成処理→水洗→後処理→純水洗→乾燥

実施例9：皮膜化成処理（脱脂化成兼用）→水洗→後処理→純水洗→乾燥

比較例5：アルカリ脱脂→水洗→表面調整→りん酸亜鉛処理→水洗→純水洗→乾燥

上記において、アルカリ脱脂は、実施例、比較例ともにファインクリーナーL4460（登録商標：日本パーカライジング（株）製）を2%に水道水で希釈し、 40°C 、120秒間、被処理板にスプレーして使用した。皮膜処理後の水洗、及び純水洗は、実施例、比較例ともに室温で30秒間、被処理板にスプレーした。

【0046】

実施例1

オキシ硝酸ジルコニウム試薬と硝酸を用いて、ジルコニウム濃度が 200 ppm である水溶液を調製した。この水溶液を 45°C に加温した後、水酸化ナトリウム試薬とフッ化水素酸を用いて、 pH を3.0に調整し、またフッ素イオンメーター（IW-55G；東亜電波工業（株）製）で測定される遊離フッ素イオン濃度を 1 ppm に調整して表面処理用処理液と

(12)

JP 2004-190121 A 2004.7.8

した。遊離フッ素イオン濃度を調整した後の、表面処理用処理液中の全フッ素濃度は50 ppmであった。

脱脂後に水洗を施した供試板を、上記の表面処理用処理液に120秒間浸漬して表面処理を行った。

【0047】

実施例2

オキシ硝酸ジルコニウム試薬と硝酸マグネシウム試薬と硝酸ストロンチウム試薬を用いて、ジルコニウム濃度が100 ppm、マグネシウム濃度が5000 ppm、ストロンチウム濃度が2000 ppm、硝酸根が28470 ppmである水溶液を調製した。この水溶液を50℃に加温した後、アンモニア水試薬とフッ化水素酸を用いてpHを4.0に調整し、またフッ素イオンメーター（IM-55G；東亜電波工業（株）製）で測定される遊離フッ素イオン濃度を80 ppmに調整して表面処理用処理液とした。遊離フッ素イオン濃度を調整した後の、表面処理用処理液中の全フッ素濃度は2000 ppmであった。脱脂後に水洗を施した供試板を、上記の表面処理用処理液に60秒間浸漬して表面処理を行った。

【0048】

実施例3

ヘキサフルオロジルコン酸（IV）水溶液と硫酸チタン（IV）水溶液と硫酸カルシウム試薬と硝酸を用いて、ジルコニウム濃度が1000 ppm、チタニウム濃度が2000 ppm、カルシウム濃度が5 ppm、硝酸根が1000 ppmの水溶液を調製した。この水溶液を40℃に加温した後、水酸化カリウム試薬とフッ化水素酸を用いて、pHを5.0に調整し、またフッ素イオンメーター（IM-55G；東亜電波工業（株）製）で測定される遊離フッ素イオン濃度を25 ppmに調整して表面処理用処理液とした。遊離フッ素イオン濃度を調整した後の、表面処理用処理液中の全フッ素濃度は2250 ppmであった。脱脂後に水洗を施した供試板を、上記の表面処理用処理液に90秒間浸漬して表面処理を行った。

【0049】

実施例4

ヘキサフルオロチタン酸（IV）水溶液と硝酸ストロンチウム試薬と亜硝酸ナトリウム試薬を用いて、チタニウム濃度が5000 ppm、ストロンチウム濃度が5000 ppm、硝酸根が7080 ppm、亜硝酸根が40 ppmである水溶液を調製した。この水溶液を35℃に加温した後、トリエタノールアミン試薬とフッ化水素酸を用いて、pHを4.0に調整し、またフッ素イオンメーター（IM-55G；東亜電波工業（株）製）で測定される遊離フッ素イオン濃度を10 ppmに調整して表面処理用処理液とした。遊離フッ素イオン濃度を調整した後の、表面処理用処理液中の全フッ素濃度は11900 ppmであった。

脱脂後に水洗を施した供試板に、上記の表面処理用処理液を120秒間スプレーで噴霧して表面処理を行った。

【0050】

実施例5

オキシ硝酸ジルコニウム試薬とヘキサフルオロチタン酸（IV）水溶液と硝酸マグネシウム試薬と硝酸と塩素酸ナトリウム試薬を用いて、ジルコニウム濃度が5 ppm、チタニウム濃度が5 ppm、マグネシウム濃度が100 ppm、硝酸根が30520 ppm、塩素酸根が100 ppmである水溶液を調製した。この水溶液を30℃に加温した後、アンモニア水試薬とフッ化水素酸を用いて、pHを6.0に調整し、フッ素イオンメーター（IM-55G；東亜電波工業（株）製）で測定される遊離フッ素イオン濃度を0.5 ppmに調整した表面処理用処理液とした。遊離フッ素イオン濃度を調整した後の、表面処理用処理液中の全フッ素濃度は12 ppmであった。

脱脂後に水洗を施した供試板を陰極とし、陽極にカーボン電極を用いて、前記表面処理用処理液中で5 A/dm²の電解条件で5秒間電解して表面処理を行った。

(13)

JP 2004-190121 A 2004.7.8

【0051】

実施例6

オキシ硝酸ジルコニウム試薬と酸化マグネシウム試薬と硝酸と過酸化水素水試薬を用いて、ジルコニウム濃度が150ppm、マグネシウム濃度が10ppm、硝酸根が5200ppm、過酸化水素が10ppmである水溶液を調製した。この水溶液を50℃に加温した後、アンモニア水試薬とフッ化水素酸を用いて、pHを5.0に調整し、またフッ素イオンメーター（IM-55G；東亜電波工業（株）製）で測定される遊離フッ素イオン濃度を50ppmに調整し、更にノニオン系界面活性剤であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（エチレンオキサイド付加モル数：12モル）を2g/L添加して表面処理用処理液とした。遊離フッ素イオン濃度を調整した後の、表面処理用処理液中の全フッ素濃度は170ppmであった。脱脂処理を行わずに塗油されたままの供試板に、上記の表面処理用処理液を90秒間スプレーで噴霧して脱脂と同時に表面処理を行った。

【0052】

実施例7

硫酸チタン（IV）水溶液と硝酸カルシウム試薬と硝酸マグネシウム試薬と過マンガン酸カリウム試薬とを用いて、チタニウム濃度が100ppm、カルシウム濃度が50ppm、マグネシウム濃度が5000ppm、硝酸根が25660ppm、過マンガン酸が10ppmである水溶液を調製した。更に、この水溶液に水溶性アクリル系高分子化合物（ジュリマーAC-10L；日本純薬株式会社製）を固形分濃度が1%になるように添加し50℃に加温した後、水酸化ナトリウム試薬とフッ化水素酸でpHを3.0に調整し、フッ素イオンメーター（IM-55G；東亜電波工業（株）製）で測定される遊離フッ素イオン濃度を95ppmに調整して表面処理用処理液とした。遊離フッ素イオン濃度を調整した後の、表面処理用処理液中の全フッ素濃度は2000ppmであった。脱脂処理後に水洗を施した供試板を、上記の表面処理用処理液に60秒間浸漬して表面処理を行った。

【0053】

実施例8

水溶性アクリル系高分子化合物（ジュリマーAC-10L；日本純薬株式会社製）が固形分濃度で1%、りん酸試薬がりん酸根として2g/Lである水溶液を調製した。この水溶液を40℃に加温した後、アンモニア水試薬で、pHを4.5に調整して後処理液を作製した。実施例5の表面処理で皮膜化成及び水洗を行った供試板を、上記の後処理液に30秒間浸漬して後処理を行った。

【0054】

実施例9

ヘキサフルオロジルコン酸（IV）水溶液と硝酸コバルト試薬を用いて、ジルコニウム濃度が50ppm、コバルト濃度が50ppmである水溶液を調製し、更に前記水溶液を40℃に加温した後、アンモニア水試薬で、pHを5.0に調整して後処理液を作製した。実施例6の表面処理で皮膜化成及び水洗を行った供試板を、上記の後処理液に30秒間浸漬して後処理を行った。

【0055】

比較例1

オキシ硝酸ジルコニウム試薬と硝酸マグネシウム試薬と硝酸を用いて、ジルコニウム濃度が500ppm、マグネシウム濃度が1000ppm、硝酸根が6780ppmである水溶液を調製した。この水溶液を45℃に加温した後、水酸化ナトリウム試薬でpHを4.0に調整して表面処理用処理液とした。前記表面処理用処理液中の遊離フッ素イオン濃度を市販のフッ素イオンメーター（IM-55G；東亜電波工業（株）製）で測定した結果、0ppmであった。脱脂後に水洗を施した供試板を、上記の表面処理用処理液に120秒間浸漬して表面処理を行った。

(14)

JP 2004-190121 A 2004.7.8

【 0056 】

比較例 2

硫酸チタン (IV) 水溶液を用いて、チタニウム濃度が 2000 ppm である水溶液を調整した。前記水溶液を 50℃ に加温した後、アンモニア水試薬とフッ化水素酸で pH を 3.5 に調整し、フッ素イオンメーター (IM-55G; 東亜電波工業 (株) 製) で測定される遊離フッ素イオン濃度を 400 ppm に調整して表面処理用処理液とした。脱脂後に水洗を施した供試板を、上記の表面処理用処理液に 90 秒間浸漬して表面処理を行った。

【 0057 】

比較例 3

市販のクロミッククロメート処理薬剤であるアルクロム 713 (登録商標: 日本パーカラライジング (株) 製) を 3.6% に水道水で希釈し、更に全酸度、遊離酸度をカタログ値の中心に調整した。

脱脂後に水洗を施した供試板を、35℃ に加温した前記クロメート処理液に 60 秒間浸漬してクロメート処理を行った。

【 0058 】

比較例 4

市販のノンクロメート処理薬剤であるバルコート 3756 (登録商標: 日本パーカラライジング (株) 製) を 2% に水道水で希釈し、更に全酸度、遊離酸度をカタログ値の中心に調整した。脱脂後に水洗を施した供試板を、40℃ に加温した上記のノンクロメート処理液に 60 秒間浸漬してノンクロメート処理を行った。

【 0059 】

比較例 5

脱脂後に水洗を施した供試板に、表面調整処理剤であるプレバレン ZN (登録商標: 日本パーカラライジング (株) 製) を 0.1% に水道水で希釈した液を室温で 30 秒間スプレーで噴霧した後に、バルボンド L3020 (登録商標: 日本パーカラライジング (株) 製) を 4.8% に水道水で希釈し、更に、フッ化水素ナトリウム試薬をフッ素として 200 ppm 添加した後に、全酸度、遊離酸度をカタログ値の中心に調整した 42℃ のりん酸亜鉛化成処理液に浸漬してりん酸亜鉛皮膜を析出させた。

【 0060 】

〔表面処理皮膜の評価〕

実施例及び比較例の表面処理後の供試板の外観を目視で評価した。その結果を表 1 に示す。また、表面処理皮膜層の付着量を蛍光 X 線分析装置 (システム 3270; 理学電気工業 (株) 製) で測定した。その結果を表 2 及び表 3 に示す。なお、表面処理皮膜層の付着量は、各々の金属材料を接合せずに個々に処理した場合 (接合なし) と、スポット溶接で接合して処理した場合 (接合あり) について測定を行った。

【 0061 】

【 表 1 】

(15)

JP 2004-190121 A 2004.7.8

	表面処理後の外観		
	SPC上	GA上	Al上
実施例 1	均一干渉色	均一灰黒色	均一白色
実施例 2	均一干渉色	均一灰黒色	均一白色
実施例 3	均一干渉色	均一灰黒色	均一白色
実施例 4	均一干渉色	均一灰黒色	均一白色
実施例 5	均一干渉色	均一灰黒色	均一白色
実施例 6	均一干渉色	均一灰黒色	均一白色
実施例 7	均一干渉色	均一灰黒色	均一白色
比較例 1	皮膜析出せず	皮膜析出せず	白色ムラ
比較例 2	淡黄色	灰色ムラ	白色ムラ
比較例 3	皮膜析出せず	若干黄変	黄金色
比較例 4	皮膜析出せず	皮膜析出せず	白色均一
比較例 5	素地露出あり	灰色均一	白色、ムラあり

10

20

【 0 0 6 2 】

表 1 は、実施例及び比較例で得られた表面処理皮膜の外観評価結果を示す。実施例は、全ての供試板の全ての金属材料種に対して均一な皮膜を得ることができた。更に、実施例で使用した供試板のスポット溶接部にも表面処理皮膜が析出している様子が観察された。これに対して、比較例では全ての供試板に対して均一な皮膜を析出させることはできなかった。特に、比較例 3、4、及び 5 ではスポット溶接部には全く皮膜が析出していなかった。また、比較例 5 は、冷延鋼板と亜鉛めっき鋼板とアルミニウム合金を同時に処理する際に用いられるりん酸亜鉛処理液であるが、今回の試験の様に、各々のテストピースを溶接によって接合した条件では、冷延鋼板上にスケと呼ばれる金属材料素地が露出した部分が現れていた。

30

【 0 0 6 3 】

【 表 2 】

(15)

JP 2004-190121 A 2004.7.8

	表面処理皮膜層の付着量 (接合なし) (ジルコニウム、及びチタニウムの合計付着量: mg/m ²)			
	SPC上	GA上	Al上	Mg上
実施例 1	122	67	48	45
実施例 2	108	66	49	41
実施例 3	61	58	42	38
実施例 4	73	59	14	12
実施例 5	41	52	38	26
実施例 6	35	38	25	19
実施例 7	31	29	24	18
比較例 1	Trace	Trace	Trace	Trace
比較例 2	25	15	15	10
比較例 3	Trace	Cr 33	Cr 95	Cr 75
比較例 4	Trace	Trace	25	15
比較例 5	皮膜重量 2.5 g/m ²	皮膜重量 4.5 g/m ²	皮膜重量 1.2 g/m ²	皮膜重量 0.5 g/m ²

【 0 0 6 4 】

【 表 3 】

	表面処理皮膜層の付着量 (接合あり) (ジルコニウム、及びチタニウムの合計付着量: mg/m ²)		
	SPC上	GA上	Al上
実施例 1	125	67	48
実施例 2	118	66	49
実施例 3	65	58	42
実施例 4	72	59	14
実施例 5	45	52	38
実施例 6	38	38	25
実施例 7	32	29	24
比較例 1	Trace	Trace	Trace
比較例 2	28	17	12
比較例 3	Trace	Cr 35	Cr 85
比較例 4	Trace	Trace	21
比較例 5	皮膜重量 2.8 g/m ²	皮膜重量 4.7 g/m ²	皮膜重量 0.7 g/m ²

【 0 0 6 5 】

表 2 及び表 3 は、実施例及び比較例で得られた表面処理皮膜の付着量の測定結果を示す。実施例では、全ての供試板の全ての金属材料種に対して目標とする付着量を得ることができた。また、実施例における表面処理皮膜層の付着量は、供試板の接合の有無に依らず一定であった。対して、比較例では皮膜外観評価結果からも明らかな通り、全ての供試板に対して均一な皮膜を析出させることはできなかった。

【 0 0 6 6 】

【 塗装性能の評価 】

(17)

JP 2004-190121 A 2004.7.8

(塗装性能評価板の作製)

実施例及び比較例の表面処理板の塗装性能を評価するため、

カチオン電着塗装→純水洗→焼き付け→中塗り→焼き付け→上塗り→焼き付けの工程で塗装を行った。カチオン電着塗装、中塗り塗装、上塗り塗装は次のとおりである。

カチオン電着塗装：エポキシ系カチオン電着塗料（エレクトロン9400：関西ペイント（株）製）、電圧200V、膜厚20 μ m、175℃20分焼き付け

中塗り塗装：アミノアルキッド系塗料（アミラックTP-37グレー：関西ペイント（株）製）、スプレー塗装、膜厚35 μ m、140℃20分焼き付け

上塗り塗装：アミノアルキッド系塗料（アミラックTM-13白：関西ペイント（株）製）、スプレー塗装、膜厚35 μ m、140℃20分焼き付け

10

【0067】

(塗装性能評価)

実施例及び比較例の塗装性能の評価を行った。その結果を表4及び表5に示す。評価項目と略号を以下に示す。なお、電着塗装完了時点での塗膜を電着塗膜、上塗り塗装完了時点での塗膜を3coats塗膜と称することとする。

▲1▼ SST：塩水噴霧試験（電着塗膜）

▲2▼ SDT：塩温水試験（電着塗膜）

▲3▼ 1st ADH：1次密着性（3coats塗膜）

▲4▼ 2nd ADH：耐水2次密着性（3coats塗膜）

【0068】

20

SST：鋭利なカッターでクロスカットを入れた電着塗装板に5%塩水を840時間噴霧（JIS-Z-2371に準ずる）した。噴霧終了後にクロスカット部からの両側最大膨れ幅を測定した。

SDT：電着塗装板を、50℃に昇温した5wt%のNaCl水溶液に840時間浸漬した。浸漬終了後に水道水で水洗→常温乾燥したテストピースの全面をガムテープで剥離し、各々の金属材料上の塗膜の剥離面積を目視で判定した。

【0069】

1st ADH：3coats塗膜に鋭利なカッターで2mm間隔の碁盤目を100個切った。碁盤目部のセロファンテープ剥離を行い碁盤目の剥離個数を数えた。

2nd ADH：3coats塗装板を40℃の脱イオン水に240時間浸漬した。浸漬後に鋭利なカッターで2mm間隔の碁盤目を100個切った。碁盤目部のセロファンテープ剥離を行い碁盤目の剥離個数を数えた。

30

【0070】

【表4】

(18)

JP 2004-190121 A 2004.7.8

	電着塗膜の塗装性能					
	SST			SDT		
	両側最大膨れ幅(mm)			剥離面積(%)		
	SPC上	GA上	Al上	SPC上	GA上	Al上
実施例 1	2.0	0.5	0.5	5>	5>	5>
実施例 2	2.0	0.5	0.5	5>	5>	5>
実施例 3	3.0	0.5	0.5	5>	5>	5>
実施例 4	3.0	0.5	0.5	5>	5>	5>
実施例 5	3.0	0.5	0.5	5	5>	5>
実施例 6	3.5	1.0	0.5	10	5>	5>
実施例 7	3.5	1.0	0.5	10	5>	5>
実施例 8	2.5	0.5	0.5	5>	5>	5>
実施例 9	2.5	0.5	0.5	5>	5>	5>
比較例 1	6.5	3.5	3.0	70	40	15
比較例 2	4.5	2.0	0.5	30	10	5
比較例 3	10.0	5.0	0.5	80	40	5>
比較例 4	10.0	5.0	1.0	90	50	10
比較例 5	5.0	2.0	2.0	40	10	20

【0071】

表4は、電着塗膜の塗装性能評価結果を示す。実施例は、全ての供試板に対して良好な耐食性を示した。対して比較例1では、表面処理用処理液中に遊離フッ素イオンを全く含まないため、表面処理皮膜が十分に析出せず、耐食性が劣っていた。また、比較例2では、表面処理用処理液中の遊離フッ素イオン濃度が高いため、特にSPC上の皮膜付着量が小さく耐食性に劣る結果であった。実施例5及び6は、比較例よりも優れた塗装性能を示すものの、他の実施例と比較すると若干、電着塗装後の耐食性が劣る結果であった。しかしながら、実施例8及び9に示されるとおり、後処理を施すことによって耐食性が更に向上した。

【0072】

比較例3はアルミ合金用のクロメート処理剤、比較例4はアルミ合金用のノンクロメート処理剤であるため、Alの耐食性は優れていたが、他の供試板の耐食性は明らかに実施例に劣っていた。比較例5は、現在、カチオン電着塗装下地として一般に用いられているりん酸亜鉛処理である。しかしながら、比較例5においても、今回の試験の様に、各々のテストピースを溶接によって接合した条件では、実施例と比較して劣る結果であった。

【0073】

【表5】

(19)

JP 2004-190121 A 2004.7.8

	3coats塗膜の塗装性能					
	1 st ADH			2 nd ADH		
	SPC上	GA上	Al上	SPC上	GA上	Al上
実施例 1	0	0	0	0	0	0
実施例 2	0	0	0	0	0	0
実施例 3	0	0	0	0	0	0
実施例 4	0	0	0	0	0	0
実施例 5	0	0	0	0	0	0
実施例 6	0	0	0	0	0	0
実施例 7	0	0	0	0	0	0
実施例 8	0	0	0	0	0	0
実施例 9	0	0	0	0	0	0
比較例 1	0	0	0	5	8	0
比較例 2	0	0	0	0	0	0
比較例 3	6	0	0	17	3	0
比較例 4	0	0	0	5	0	0
比較例 5	5	0	0	8	0	6

【0074】

表5は、3coats板の密着性評価結果を示す。実施例は、全ての供試板に対して良好な密着性を示した。1st ADHに関しては、比較例においても良好な結果であったが、2nd ADHでは、電着塗膜の耐食性と同様に全ての供試板に対して良好な密着性を示す水準はなかった。また、比較例5においては、表面処理後の処理液中にはりん酸亜鉛処理時の副生成物であるスラッジが発生していた。しかしながら、実施例においては、何れの水準においてもスラッジの発生は認められなかった。

【0075】

以上の結果から、本発明品である表面処理用処理液及び表面処理方法を用いることによって、処理浴及び処理条件を変えずにSPC、GA及びAlを同時に処理し、密着性と耐食性に優れる表面処理皮膜を析出させることが可能であることが明らかである。更に、本発明を用いることによって、溶接部の上にも耐食性に優れる表面処理皮膜を析出させることが可能となった。また、本発明の表面処理方法は、被処理金属材料と表面処理用処理液を接触させるだけでよいので、袋構造部内部の様に、攪拌効果が期待できない部位にも表面処理皮膜を析出させ耐食性の向上を図ることが可能である。

【0076】

【発明の効果】

本発明の表面処理用処理液及びこの処理液を用いた表面処理方法によれば、従来技術では不可能であった、環境に有害な成分を含まない処理浴で、スラッジを発生させることなく、鉄系材料、亜鉛系材料、アルミニウム系及びマグネシウム系材料の2種乃至4種を同時

(20)

JP 2004-190121 A 2004.7.8

に又は各々単独からなる金属表面に、塗装後の耐食性に優れる表面処理皮膜を析出させることができる。また、被処理金属材料の表面調整工程を行わなくても表面処理皮膜を析出させることができ、その場合は処理工程の短縮、省スペース化が可能となる。

【図面の簡単な説明】

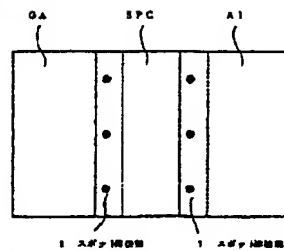
【図1】供試板の平面図

【図2】供試板の正面図

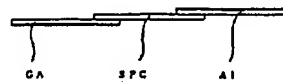
【符号の説明】

1 スポット溶接部、SPC 冷延鋼板、GA 溶融亜鉛メッキ鋼板、Al アルミニウム合金板

【図1】



【図2】



(21)

JP 2004-190121 A 2004.7.8

フロントページの続き

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 D 11/30	C 2 5 D 11/30	
C 2 5 D 11/34	C 2 5 D 11/34	3 0 1
	C 2 5 D 11/34	3 0 3

(72) 発明者 中山 隆臣
東京都中央区日本橋 1-15-1 日本パーカライジング株式会社内

(72) 発明者 佐藤 裕之
東京都中央区日本橋 1-15-1 日本パーカライジング株式会社内

(72) 発明者 相島 敏行
東京都中央区日本橋 1-15-1 日本パーカライジング株式会社内

(72) 発明者 岡田 栄作
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 吉田 文也
大阪府池田市桃園二丁目 1 番 1 号 ダイハツ工業株式会社内

(72) 発明者 塩田 克博
大阪府池田市桃園二丁目 1 番 1 号 ダイハツ工業株式会社内

F ターム (参考) 4K026 AA02 AA07 AA09 BB08 CA11 CA13 CA30 CA32 CA34 CA35
CA38 CA39 DA03 DA06

【物件名】

提出の理由

【書類名】 刊行物等提出書

【提出日】 平成19年5月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2003-403691

【提出者】

【住所又は居所】 省略

【氏名又は名称】 省略

未 照 合

【提出する刊行物】

(1) 刊行物1: 特開昭48-24618号公報、(2) 刊行物2: 特表平9-503823、(3) 刊行物3: 特表平10-512327号公報、(4) 刊行物4: 特表平11-505571号公報、(5) 刊行物5: WO2002/103080号公報、(6) 刊行物6: WO2003/74761号公報、(7) 刊行物7: 特開2004-190121号公報、

【添付書類】

【提出の理由】

1. 提出の趣旨

本願請求項1乃至2に係る発明は、刊行物1から7を引用していずれも特許を受けることができない発明であると思料する(特許法第29条第1項乃至2項乃至特許法第29条の2)。

2. 本願に係る発明

本願に係る発明は、特許請求の範囲の記載より次のとおりである。

【請求項1】 ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれた少なくとも一種、フッ素、並びに、密着性及び耐食性付与剤からなる化成処理剤であって、前記密着性及び耐食性付与剤は亜鉛、マンガン、及び、コバルトイオンからなる群より選ばれた少なくとも一種の金属イオン(A) 1~5000ppm(金属イオン濃度)、アルカリ土類金属イオン(B) 1~5000ppm(金属イオン濃度)、周期律表第三属金属イオン(C) 1~1000ppm(金属イオン濃度)、銅イオン(D) 0.5~100ppm(金属イオン濃度)、及び、ケイ素含有化合物(E)

10700880030



6 030

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-190121

(43)Date of publication of application : 08.07.2004

(51)Int.Cl.

C23C 22/40
C23C 22/66
C23C 22/72
C23C 22/83
C25D 11/08
C25D 11/30
C25D 11/34

(21)Application number : 2002-362640

(71)Applicant : NIPPON PARKERIZING CO LTD
TOYOTA MOTOR CORP
DAIHATSU MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 13.12.2002

(72)Inventor : NAKAYAMA TAKAOMI
SATO HIROYUKI
AIJIMA TOSHIYUKI
OKADA EISAKU
YOSHIDA FUMIYA
SHIODA KATSUHIRO

(54) TREATMENT LIQUID FOR SURFACE TREATING METAL, AND SURFACE TREATMENT METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a treatment liquid for surface treatment with which a surface treatment film having excellent corrosion resistance after coating can be precipitated on a metal surface without the incorporation of components harmful for the environment, and without generating sludge to form into waste, and to provide a surface treatment method.

SOLUTION: The treatment liquid for surface treating metal is a water based surface treatment liquid for surface treating a metallic material selected from an iron based material, a zinc based material, an aluminum based material and a magnesium based material respectively individually, or by two or more kinds thereamong at the same time. The treatment liquid comprises one or more kinds of compounds selected from zirconium compounds and titanium compounds by 5 to 5,000 ppm as the above metallic elements, further comprises free fluoride ions by 0.1 to 100 ppm, and also has a pH of 2 to 6. Calcium compounds, magnesium compounds or strontium compounds, nitrate radicals, oxoacid and/or oxoates, high polymer compounds and surfactants can further be incorporated into the treatment liquid. The metallic material is brought into contact with the treatment liquid, or is subjected to electrolytic treatment in the treatment liquid to form a film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

processing liquid for metal finishing which contain 5-5000 ppm by make into the above-mentioned metallic element one or more sorts of compounds which it be independent respectively , or be the drainage system surface preparation liquid for [the] carry out surface preparation of the two or more sorts simultaneously , and be choose from a zirconium compound and a titanium compound in the metallic material choose from an iron system ingredient , a zinc system ingredient , an aluminum system ingredient , and a magnesium system ingredient , and be characterize by pH be 2-6 , include isolation fluorine ion 0.1-100 ppm

[Claim 2]

Furthermore, in the case of a lime compound, in the case of 5-100 ppm, a magnesium compound, or a strontium compound, the concentration of said compound is the processing liquid for metal finishing according to claim 1 it is [liquid] 10-5000 ppm as said metallic element including one or more sorts of compounds chosen from the group which consists of a lime compound, a magnesium compound, and a strontium compound.

[Claim 3]

Furthermore, processing liquid for metal finishing given in claim 1 or the 2nd term containing 1000-50000 ppm of nitric-acid roots.

[Claim 4]

Furthermore, processing liquid for metal finishing given in any 1 term of claims 1-3 containing at least one sort of oxygen acid chosen as HClO₃, HBrO₃, HNO₂, HNO₃, HMnO₄, HVO₃, H₂O₂, H₂WO₄, and H₂MoO₄ list from these salts, and/or an oxygen acid salt.

[Claim 5]

Furthermore, processing liquid for metal finishing given in any 1 term of claims 1-4 containing at least one sort of high molecular compounds chosen from a water soluble polymer compound and a water-dispersion high molecular compound.

[Claim 6]

Furthermore, processing liquid for metal finishing given in any 1 term of claims 1-5 containing at least one sort of surface active agents chosen from the Nonion system surface active agent, an anion system surface active agent, and a cation system surface active agent.

[Claim 7]

each of the metallic material chosen from an iron system ingredient, a zinc system ingredient, an aluminum system ingredient, and a magnesium system ingredient — independent — or the metal finishing approach characterized by the thing [contacting two or more sorts in the processing liquid for surface treatment given in any 1 term of claims 1-6 simultaneously].

[Claim 8]

The metal finishing approach according to claim 7 characterized by making the aqueous acids of the compound containing at least one sort of elements chosen from the group which consists of cobalt, nickel, tin, copper, titanium, and a zirconium further contact without rinsing or rinsing after contacting a metallic material in the processing liquid for surface preparation.

[Claim 9]

The metal finishing approach according to claim 7 characterized by making the processing liquid containing at least one sort of high molecular compounds further chosen from a water soluble polymer compound and a water-dispersion high molecular compound contact without rinsing or rinsing after contacting a metallic

material in the processing liquid for surface treatment.

[Claim 10]

each of the metallic material chosen from an iron system ingredient, a zinc system ingredient, an aluminum system ingredient, and a magnesium system ingredient — independent — or the metal finishing approach characterized by the thing [carrying out electrolysis processing by using this metallic material as cathode simultaneous / two or more sorts / in the processing liquid for surface treatment according to claim 1 to 6].

[Claim 11]

The metal finishing approach according to claim 10 characterized by making the aqueous acids of the compound containing at least one sort of elements chosen from the group which consists of cobalt, nickel, tin, copper, titanium, and a zirconium further contact without rinsing or rinsing after carrying out electrolysis processing of the metallic material in the processing liquid for surface preparation.

[Claim 12]

The metal finishing approach according to claim 10 characterized by making the processing liquid containing at least one sort of high molecular compounds further chosen from a water soluble polymer compound and a water-dispersion high molecular compound contact without rinsing or rinsing after carrying out electrolysis processing of the metallic material in the processing liquid for surface treatment.

[Claim 13]

each of the metallic material which is not carrying out cleaning / defecation processing which was chosen from the iron system ingredient, the zinc system ingredient, the aluminum system ingredient, and the magnesium system ingredient — independent — or the metal finishing approach characterized by the thing [contacting two or more sorts in the processing liquid for surface treatment according to claim 6 simultaneously].

[Claim 14]

The metallic material which has a surface-preparation coat containing at least one sort of the metallic element chosen from the titanium and the zirconium which were formed in the iron system metallic material front face of the surface art according to claim 7 to 13, and is characterized by the coating weight of this surface-preparation coat being two or more [30mg //m] in said metallic element conversion.

[Claim 15]

The metallic material which has a surface-preparation coat containing at least one sort of the metallic element chosen from the titanium or the zirconium formed in the zinc system metallic material front face of the surface art according to claim 7 to 13, and is characterized by the coating weight of this surface-preparation coat being two or more [20mg //m] in said metallic element conversion.

[Claim 16]

The metallic material which has a surface-preparation coat layer containing at least one sort of the metallic element chosen from the titanium or the zirconium formed in the aluminum system metallic material front face of the surface art according to claim 7 to 13, and is characterized by the coating weight of this surface-preparation coat being two or more [10mg //m] in said metallic element conversion.

[Claim 17]

The metallic material which has a surface-preparation coat layer containing at least one sort of the metallic element chosen from the titanium or the zirconium formed in the magnesium system metallic material front face of the surface art according to claim 7 to 13, and is characterized by the coating weight of said surface-preparation coat being two or more 10 mg/m in said metallic element conversion.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to an iron system ingredient which is represented by the automobile car body, a zinc system ingredient, an aluminum system, independent or the processing liquid for surface treatment which makes it possible to deposit independently the two sorts thru/or surface treatment coat which is excellent in the corrosion resistance after paint simultaneously in four sorts, respectively on the metallic material front face of the structure which consists of two sorts thru/or four sorts of those of a magnesium system ingredient, and the surface treatment approach.

[0002]

[Description of the Prior Art]

As the technique of depositing the surface treatment coat which is excellent in the corrosion resistance after painting to a surface of metal, the phosphoric acid zinc approach and the chromate treatment method are used for a current general one. A phosphoric acid zinc approach can deposit the coat which is excellent in corrosion resistance on steel, such as cold rolled sheet steel, a galvanized steel sheet, and some aluminum alloy front faces. However, in case phosphoric acid zinc processing is performed, generating of the sludge which is the by-product of a reaction is not avoided, and filiform corrosion product-proof nature after paint cannot fully be secured depending on the class of aluminum alloy. It is possible to secure the engine performance after sufficient paint by performing chromate treatment to an aluminum alloy. However, the chromate treatment which contains hexavalent chromium harmful in processing liquid from the atmospheric control of these days tends to be kept at arm's length. Then, invention shown below is proposed as the surface treatment approach which does not contain an injurious ingredient in processing liquid.

[0003]

For example, the non chromium coating agent for surfaces of metal containing the compound containing a nitrogen atom with a lone-pair electrons, and said compound and zirconium compound is proposed (patent reference 1 reference). This approach makes it possible to obtain the surface treatment coat which is the corrosion resistance after paint, and adhesion, without including the hexavalent chromium which is an injurious ingredient by applying said constituent. However, in order to restrict the target metal raw material to the aluminum alloy and to make a surface treatment coat form by spreading desiccation, it is difficult to apply to the complicated structure like an automobile car body.

[0004]

then, formation --- many approaches are proposed as an approach of depositing the surface treatment coat which is excellent in the adhesion after paint, and corrosion resistance with a reaction (for example, patent reference 2, patent reference 3, patent reference 4, and patent reference 5 reference). However, any approach was limited to the aluminum alloy which is excellent in the corrosion resistance of the raw material itself in the target metallic material, and it was impossible to have deposited a surface treatment coat in an iron system ingredient or a zinc system material-list side.

[0005]

Moreover, the technique of making the surface treatment coat which is excellent in the corrosion resistance after paint and adhesion deposit with the surface treatment constituent which consists of metal acetylacetonate, and a water-soluble inorganic titanium compound or a water-soluble inorganic zirconium compound is proposed (patent reference 6 reference).

By using this approach, the metallic material applied was expanded even to magnesium, a Magnesium alloy,

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2007/07/03

zinc, and a galvanization alloy in addition to the aluminum alloy. However, by this approach, it is impossible to deposit a surface treatment coat in iron system material-list sides, such as cold rolled sheet steel, and an iron system ingredient cannot be processed simultaneously.

[0006]

Furthermore, after applying to a surface of metal the water solution of the component which can become the metal finishing approach by the chromium free spreading mold acidity constituent, for example, the coat which is excellent in corrosion resistance, the metal finishing approach which fixes a coat is proposed by being burned without performing a rinsing process and drying (patent reference 7 reference). Since this approach does not follow a chemical reaction on generation of a coat, it can perform coat processing to the surface of metal of a galvanized steel sheet, cold rolled sheet steel, an aluminum alloy, etc. However, like invention indicated by said patent reference 1, in order to make spreading desiccation generate a coat, it is difficult to perform uniform coat processing to the complicated structure like an automobile car body.

[0007]

Therefore, it was impossible like the automobile car body iron system ingredients, such as cold rolled sheet steel, zinc system ingredients, such as a galvanized steel sheet, and to have performed further two sorts thru/or the surface treatment which processes four sorts simultaneously and is excellent in corrosion resistance and adhesion of an aluminum system and a magnesium system ingredient with the processing liquid which the sludge which serves as trash excluding a component harmful to an environment with the conventional technique does not generate.

[0008]

[Patent reference 1]

JP.2000-204485A

[Patent reference 2]

JP.56-136978A

[Patent reference 3]

JP.8-176841A

[Patent reference 4]

JP.9-25436A

[Patent reference 5]

JP.9-31404A

[Patent reference 6]

JP.2000-199077A

[Patent reference 7]

JP.5-195244A

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

With the conventional technique, this invention without the sludge used as trash occurring excluding a component harmful to the impossible environment. The processing liquid for surface treatment which makes it possible to deposit the surface treatment coat which is excellent in the corrosion resistance after painting on the front face of an iron system ingredient, a zinc system ingredient, an aluminum system, and a magnesium system ingredient is offered. The surface treatment coat which is excellent in the corrosion resistance after paint to the surface of metal of the structure which combined two sorts of an iron system ingredient, a zinc system ingredient, an aluminum system, and a magnesium system ingredient thru/or four sorts like the automobile car body moreover, on the same presentation and the same conditions it aims at offering the processing liquid for surface treatment which makes it possible to make it deposit simultaneously, and offering the surface treatment approach using this processing liquid for surface treatment further.

[0010]

[Means for Solving the Problem]

this invention persons came to complete the processing liquid for surface treatment and the surface treatment approach which are not in the conventional technique, as a result of examining wholeheartedly said The means for solving a technical problem.

Namely, this invention is independent respectively in the metallic material chosen from an iron system ingredient, a zinc system ingredient, an aluminum system ingredient, and a magnesium system ingredient, or it is the drainage system surface treatment liquid for [the] carrying out surface treatment of the two or more sorts simultaneously. It is the processing liquid for metal finishing which contains 5-5000 ppm by making into the above-mentioned metallic element one or more sorts of compounds chosen from a

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2007/07/03

zirconium compound and a titanium compound, and is characterized by pH being 2-8, including isolation fluoride ion 0.1-100 ppm.

[0011]

This processing liquid for surface preparation may be made to contain one or more sorts of compounds chosen from the group which consists of a lime compound, a magnesium compound, and a strontium compound further. In the case of a lime compound, in the case of 5-100 ppm, a magnesium compound, or a strontium compound, the concentration of these compounds in that case of 10-5000 ppm is desirable as these metallic elements. It is desirable to make this processing liquid contain 1000-50000 ppm of nitric-acid roots further. Furthermore, it is desirable to make at least one sort of oxygen acid chosen as HClO₃, HBrO₃, HNO₂, HNO₃, HMnO₄, HVO₃, H₂O₂, H₂WO₄, and H₂MoO₄ list from these salts and/or an oxygen acid salt contain. These processing liquid for surface treatment may be made to contain at least one sort of high molecular compounds further chosen from a water soluble polymer compound and a water-dispersion high molecular compound, and may be made to contain at least one sort of surface active agents chosen from the Nonion system surface active agent, an anion system surface active agent, and a cation system surface active agent.

[0012]

Moreover, each of the metallic material with which this invention is chosen from an iron system ingredient, a zinc system ingredient, an aluminum system ingredient, and a magnesium system ingredient — independent — or it is the metal finishing approach characterized by the thing [contacting two or more sorts in the above-mentioned processing liquid for surface treatment simultaneously]. The processing liquid which contains at least one sort of high molecular compounds which may be contacted to the aqueous acids of the compound containing at least one sort of elements chosen from the group which consists of cobalt, nickel, tin, copper, titanium, and a zirconium further, without rinsing or rinsing, and are chosen from a water soluble polymer compound and a water-dispersion high molecular compound after contacting a metallic material in the processing liquid for surface treatment in this surface treatment approach may be made to contact.

[0013]

Moreover, each of the metallic material with which this invention is chosen from an iron system ingredient, a zinc system ingredient, an aluminum system ingredient, and a magnesium system ingredient — independent — or it is the metal finishing approach characterized by the thing [carrying out electrolysis processing in the above-mentioned processing liquid for surface treatment by using this metallic material as cathode simultaneous / two or more sorts]. In this surface treatment approach, after carrying out electrolysis processing of the metallic material in the processing liquid for surface treatment The aqueous acids of the compound containing at least one sort of elements further chosen from the group which consists of cobalt, nickel, tin, copper, titanium, and a zirconium may be made to contact without rinsing or rinsing. Moreover, the processing liquid containing at least one sort of high molecular compounds chosen from a water soluble polymer compound and a water-dispersion high molecular compound may be made to contact.

[0014]

Moreover, this invention was chosen from the iron system ingredient, the zinc system ingredient, the aluminum system ingredient, and the magnesium system ingredient, each of the metallic material which is not carrying out cleaning / defecation processing — independent — or — the — simultaneously two or more sorts It is the approach that the surface treatment liquid which made at least one sort of surface active agents chosen from the Nonion system surface active agent, an above-mentioned anion system surface active agent, and an above-mentioned cation system surface active agent contain can be made to be able to contact, and cleaning processing of a surface of metal and coat formation processing can be performed simultaneously.

[0015]

This invention on moreover, the metallic material front face chosen from an iron system ingredient, a zinc system ingredient, an aluminum system ingredient, and a magnesium system ingredient It has a surface-preparation coat containing at least one sort of the metallic element chosen from the titanium and the zirconium which were formed by the above-mentioned surface-preparation approach. The coating weight of this surface-preparation coat by said metallic element conversion In the case of an iron system metallic material front face, it is two or more [30mg // m], and, in the case of a zinc system metallic material front face, they are two or more 20 mg/m. It is the metallic material which in the case of an aluminum system metallic material front face is two or more 10 mg/m and is characterized by being two or more [10mg // m] in the case of a magnesium system metallic material front face.

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_eije

2007/07/03

[0016]

[Embodiment of the Invention]

This invention is independent respectively in the metallic material chosen from an iron system ingredient, a zinc system ingredient, an aluminum system ingredient, and a magnesium system ingredient, or relates to the technique of depositing the surface treatment coat which carries out surface treatment of the two or more sorts simultaneously, and is excellent in the corrosion resistance after paint. An iron system ingredient means iron system metals, such as steel plates, such as cold rolled sheet steel and a hot rolled steel plate, cast iron, and sintering material, here. Moreover, a zinc system ingredient means zinc dies casting and zinc content plating. This zinc content plating says what was galvanized by the alloy and unescapable impurity of zinc or zinc, and other metals (for example, at least one sort of metals, such as nickel, iron, aluminum, manganese, chromium, magnesium, cobalt, lead, and antimony), and a limit does not have that plating approach at hot dipping, electroplating, vacuum evaporation plating, etc.

Moreover, an aluminum system ingredient shows the aluminum alloy dies casting represented by an aluminum alloy plate like a 5000 system aluminum alloy or a 6000 system aluminum alloy, and ADC-12. Furthermore, a magnesium system ingredient means a plate, dies casting, etc. using a Magnesium alloy.

[0017]

This invention is applied to the structure which contains in a configuration member two sorts, the structure which contains independent [of said metallic material] in a configuration member, or said metallic material, thru/or four sorts. And when applying two sorts of said metallic material thru/or four sorts to the structure included in a configuration member, surface treatment of the front face of two sorts thru/or four sorts of metallic materials can be carried out simultaneously. Here, when carrying out surface treatment of two sorts thru/or four sorts of metallic materials simultaneously, you may be in the condition that dissimilar metals do not contact, and in the condition in which dissimilar metals carried out abutting by the junction approaches, such as welding, adhesion, and a rivet stop, is sufficient.

[0018]

5-5000 ppm of processing liquid for surface preparation of this invention are included by making into the above-mentioned account metallic element one or more sorts of compounds chosen from a zirconium compound and a titanium compound, and 0.1-100 ppm of pH are the processing liquid of 2-8, including isolation fluoride ion. Here, as a zirconium compound used by this invention, the salt of ZrCl₄, ZrOCl₂, Zr(SO₄)₂, ZrOSO₄, Zr(NO₃)₄, ZrO(NO₃)₂, H₂ZrF₆, and H₂ZrF₆, and H₂ZrF₆, ZrF₄, etc. are mentioned. Moreover, as a titanium compound, the salt of TiCl₄, Ti(SO₄)₂, TiOSO₄, Ti(NO₃)₄, TiO(NO₃)₂, TiO₂, H₂TiF₆, and H₂TiF₆, etc. are mentioned. In this invention, a zirconium compound is used preferably.

[0019]

as for the concentration of one or more sorts of compounds chosen from the zirconium compound and titanium compound which are used for this invention, it is desirable that it is 5-5000 ppm as a zirconium and/or titanium namely, — as said metallic element, and it is 10-3000 ppm more preferably. Since the coat obtained using the processing liquid for surface preparation and the surface-preparation approach of this invention is oxide and the hydroxide of a zirconium or titanium, if its concentration of one or more sorts of compounds chosen from said zirconium compound or a titanium compound is smaller than 5 ppm as a zirconium and/or titanium, since coat principal component concentration is small, in order to acquire corrosion resistance, it will become difficult to obtain sufficient coating weight by the practical processing time. Moreover, although sufficient coating weight is obtained when concentration is larger than 5000 ppm, there is no effectiveness of raising corrosion resistance more than it, and it is only economically disadvantageous.

[0020]

Although a zirconium compound or a titanium compound dissolves in an acidic solution comparatively, in an alkali solution, it is unstable and deposits as the oxide or hydroxide of a zirconium or titanium easily. 2-6, and more desirable pH of pH of the processing liquid for surface treatment of this invention are 3-8. If a processed metallic material is contacted in the processing liquid for surface treatment of this invention by this pH, the lytic reaction of a processed metallic material will occur. And when a processed metallic material dissolves, in a processed metallic material interface, lifting of pH takes place and the oxide or hydroxide of a zirconium and titanium deposits on a processed metallic material front face as a coat.

[0021]

Isolation fluoride ion is made to exist in it with the processing liquid for surface treatment of this invention. In order to make isolation fluoride ion exist, a fluorine compound is added in the processing liquid for surface treatment. As a supply source of this isolation fluoride ion, the salt of the salt of the salt of a

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_eije

2007/07/03

hydrofluoric acid, H₂ZrF₆, and H₂ZrF₆, H₂TiF₆, and H₂SiF₆, the salt of HBF₄ and HBF₄, NaHF₂ and KHF₂, NH₄HF₂, NaF and KF, NH₄F, etc. are mentioned. Isolation fluorine ion has the operation which raises the stability of the zirconium compound in the processing liquid for surface preparation, and a titanium compound. Furthermore, isolation fluorine ion has the operation which promotes the lytic reaction in the inside of an acidic solution also to which ingredient of the iron system ingredient which is a metallic material made into the object of the surface treatment of this invention, a zinc system ingredient, an aluminum system ingredient, and a magnesium system ingredient. Therefore, it becomes possible by adding a fluorine compound and making isolation fluorine ion exist to also raise reactivity [as opposed to / with slight height / a processed metallic material for the stability of the processing liquid for surface treatment of this invention].

[0022]

These people about the constituent for surface treatment for processing the front face of the metal containing at least one sort of iron or zinc previously, and the processing liquid for surface treatment A titanium compound, a zirconium compound, and a fluorine content compound are used. the ratio of molar weight B when converting all the fluorine atoms in the constituent for surface treatment, and sum total molar weight A of said metallic element in the processing liquid for surface treatment and a fluorine content compound into HF — it proposed carrying out A/B to the specific range, 0.06-0.18, (PCT/JP 02/05860). [i.e.,] According to this invention, by specifying the concentration of the metallic element of a titanium compound or a zirconium compound, pH, and the concentration of isolation fluorine ion, it is independent respectively in the metallic material chosen from an iron system ingredient, a zinc system ingredient, an aluminum system ingredient, and a magnesium system ingredient out of the above-mentioned specific range, or the thing [carrying out surface treatment of the two or more sorts simultaneously] is possible.

[0023]

Since each reactivity differed, the iron system ingredient, the zinc system ingredient, the aluminum system, and the magnesium system ingredient were impossible for carrying out surface treatment simultaneous [two or more sorts of said metallic material] with the conventional technique. In this invention, since the balance of the stability of the processing liquid for surface preparation and reactivity is changeable free by adjusting the concentration of isolation fluorine ion, it is possible to perform surface preparation

independently respectively simultaneous in two or more sorts of the iron system ingredient with which reactivity differs, a zinc system ingredient, an aluminum system, and a magnesium system ingredient.

[0024]

The concentration of the isolation fluorine ion said here shows the fluorine ion concentration measured using a commercial ion electrode. As for the concentration of the isolation fluorine ion in the processing liquid for surface treatment of this invention, it is desirable that it is 0.1-100 ppm, and it is 2-70 ppm more preferably. When the concentration of isolation fluorine ion is higher than 100 ppm, the lytic reaction of a processed metallic material is promoted, but even if pH rises by the processed metallic material interface, it is hard coming to deposit, since the zirconium compound and titanium compound in the inside of the processing liquid for surface preparation are very stable as a coat. Moreover, when smaller than 0.1 ppm, the effectiveness over the improvement in the stability of the processing liquid for surface treatment and reactivity is small, and the semantics which makes isolation fluorine ion contain is lost.

[0025]

The isolation fluorine ion in this invention bears the operation which maintains at stability the component eluted by the dissolution of a processed metallic material other than an improvement operation of the stability of the processing liquid for surface treatment, and reactivity into the processing liquid for surface treatment. In the phosphoric acid zinc processing which is one of the conventional techniques, in order that the iron ion eluted for example, from the iron system metallic material may make the iron phosphate which is phosphoric acid and an insoluble salt, a sludge occurs. Also in the processing liquid for surface treatment of this invention, although a phosphoric acid root can be included in processing liquid, when the concentration of a phosphoric acid root exceeds 1.0 g/L, a sludge may be generated. moreover, the chelating agent which can carry out the chelate of the organic-acid; leached moieties, such as inorganic-acid; acetic acid, such as a sulfuric acid and a hydrochloric acid, oxalic acid, a tartaric acid, a citric acid, succinic acid, a gluconic acid, and a phthalic acid, in order to solubilize the eluted component to the capacity of a treatment bath, when [remarkable] there are many throughputs of a processed metallic material — one sort — or two or more sorts may add.

[0026]

At least one or more sorts chosen from the group which consists of a lime compound, a magnesium

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2007/07/03

compound, and a strontium compound can be included in the processing liquid for surface preparation of this invention. This invention makes it possible to perform surface treatment independently respectively simultaneous in two sorts of an iron system ingredient, a zinc system ingredient, an aluminum system, and a magnesium system ingredient thru/ or four sorts by making concentration of the isolation fluorine ion of the water solution containing the zirconium compound and titanium compound of a certain specific concentration into a certain fixed range. Here, the metallic element (calcium, magnesium, or strontium) contained in said lime compound, a magnesium compound, or a strontium compound has the operation which is going to maintain the isolation fluorine ion concentration in a water solution at a fixed value by generating the salt of a fluorine and a fluoride in a water solution. Since it does not depend on that rate of an use rate but always fixed isolation fluorine ion concentration is maintained by this operation even if it carries out surface treatment of the processed metallic material of various classes simultaneously, the optimal coat coating weight for each processed metallic material is obtained.

[0027]

As the lime compound which can be used for this invention, a magnesium compound, or a strontium compound, the oxide, a hydroxide, a chloride, a sulfate, a nitrate, a carbonate, etc. of these metallic elements are mentioned, for example. Moreover, besides a lime compound, a magnesium compound, and a strontium compound, if it is a compound with the operation which keeps constant the isolation fluorine ion concentration in a fluorine content water solution, how of an inorganic substance and the organic substance cannot be asked, but it can use for this invention.

[0028]

As for the concentration of the magnesium compound used for this invention, or a strontium compound, it is desirable that it is 10-5000 ppm as said metallic element, and it is 100-3000 ppm more preferably. Since it is remarkable in the case of a lime compound and it is small, as calcium, 5-100 ppm is desirable and is 5-50 ppm more preferably. [of the solubility of a calcium fluoride] Here, when the concentration of said compound is larger than an upper limit, the stability of the processing liquid for surface treatment is spoiled, and the trouble on continuation operation may arise. Moreover, especially when the concentration of said compound is smaller than a lower limit, there is a possibility that the coating weight of the coat of this invention on an iron system ingredient may fall.

[0029]

Moreover, in the processing liquid for surface treatment of this invention, 1000-50000 ppm of 1000-30000 ppm of nitric-acid roots can be added more preferably. A nitric-acid root acts as an oxidizer and it has the operation which promotes the coat deposit reaction in this invention, and the operation which raises the solubility in the inside of the processing liquid for surface treatment of said lime compound, a magnesium compound, or a strontium compound. Therefore, even when the concentration of a nitric-acid root is smaller than 1000 ppm, the coat which is excellent in corrosion resistance can be deposited, but when the concentration of said lime compound, a magnesium compound, or a strontium compound is high, there is a possibility that the stability of the processing liquid for surface treatment may be spoiled. Moreover, even if 50000 ppm of the concentration of a nitric-acid root are enough and it adds a nitric-acid root more than it, it only becomes disadvantageous economically.

[0030]

Moreover, in the processing liquid for surface treatment of this invention, the salts of at least one sort of oxygen acid chosen from the group which consists of HClO₃, HBrO₃, HNO₃, HNO₂, HmNO₄, HVO₃, H₂O₂, H₂WO₄, and H₂MoO₄, and/or these oxygen acid can be added. Oxygen acid or its salt acts as an oxidizer to a processed raw material, and promotes the coat formation reaction in this invention. Although there is especially no definition in the addition concentration of the salts of the above-mentioned oxygen acid or these oxygen acid, the effectiveness as an oxidizer is fully demonstrated with the addition of about 10-5000 ppm.

[0031]

Furthermore, in the processing liquid for surface treatment of this invention, at least one sort of high molecular compounds chosen from a water soluble polymer compound and a water-dispersion high molecular compound may be added. Although the metallic material which carried out surface treatment using the processing liquid for surface treatment of this invention has sufficient corrosion resistance, when the further functions, such as lubricity, are required, according to a desired function, it may choose a high molecular compound, may add, and may reform the physical properties of a coat. As an above-mentioned water soluble polymer compound and an above-mentioned water-dispersion high molecular compound, the high molecular compound regularly used by metal finishing, such as the copolymer of the copolymer of polyvinyl alcohol, the Pori (meta) acrylic acid, an acrylic acid, and a methacrylic acid, ethylene, and acrylic

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2007/07/03

monomers, such as an acrylic acid (meta) and an acrylic (meta) rate, a copolymer of ethylene and vinyl acetate, polyurethane, amino denaturation phenol resin, polyester resin, and an epoxy resin, for example can be used.

[0032] In order to process a metal front face using the processing liquid for surface treatment of this invention, with a conventional method, cleaning processing of the front face is carried out, and the defecated processed metallic material is contacted in the processing liquid for surface treatment — being sufficient. Of this, the coat which consists of the oxide and/or hydroxide of a metallic element which are chosen from a zirconium and titanium deposits on a metal raw material front face, and the good surface treatment coat layer of adhesion and corrosion resistance is formed in it. It can spray-process, and can immersion-process, and can pass, this contact processing can be applied, any methods of construction, such as processing, can be used, and this contact approach does not affect the engine performance. That it is difficult and generally obtaining the hydroxide of said metal as a pure hydroxide is also putting in chemically the gestalt to which the water of hydration was attached to the oxide of said metal under the category of the hydroxide. Therefore, the hydroxide of said metal turns into an oxide eventually by applying heat. It is thought that the structure of the surface treatment coat layer in this invention is in a condition with much oxide only to an oxide further when it dries at an elevated temperature after surface treatment, the condition in which the oxide and the hydroxide were intermingled, and when it dries at ordinary temperature or low temperature after performing surface treatment.

[0033]

There is especially no definition in the service condition of the processing liquid for surface treatment in this invention. The reactivity of the surface-preparation liquid of this invention is controllable free by changing the concentration of the zirconium compound in the processing liquid for surface preparation, or a titanium compound, and isolation fluorine ion concentration. Therefore, processing temperature and the processing time are combination with the reactivity of a treatment bath, and changing at any cost is possible.

[0034]

Moreover, at least one sort of surface active agents chosen from the groups of the Nonion system surface active agent, an anion system surface active agent, and a cation system surface active agent, can be added in the above-mentioned processing liquid for surface preparation, and it can use for it at surface preparation. Even if it carries out cleaning processing beforehand and does not defecate a processed metallic material, a good coat can be made to form, when carrying out surface treatment of the metal raw material using this processing liquid for surface treatment, namely, this processing liquid for surface treatment — cleaning — formation — it can be used as a combination finishing agent.

[0035]

Moreover, in order to process a metal front face using the processing liquid for surface treatment of this invention, a processed metallic material can be used as cathode and the approach of electrolyzing in the processing liquid for surface treatment can also be adopted. Here, if electrolysis processing is performed by using a processed metallic material as cathode, in a cathode interface, the reduction reaction of hydrogen will occur and pH will rise. With lifting of pH, the stability of the zirconium compound in a cathode interface and/or a titanium compound falls, and a surface treatment coat deposits as a hydroxide containing an oxide or water.

[0036]

Moreover, after contacting the processing liquid for surface treatment, or after carrying out electrolysis processing in the processing liquid for surface treatment, and after, a processed metallic material. The aqueous acids of the compound containing at least one sort of elements chosen from the group which rinses or consists of cobalt, nickel, tin, copper, titanium, and a zirconium, without rinsing. Or by making the processing liquid containing at least one sort of high molecular compounds chosen from a water soluble polymer compound and a water-dispersion high molecular compound contact, the effectiveness of this invention can be heightened further.

[0037]

Although the surface treatment coat layer obtained by this invention shows the paint engine performance excellent in the thin film, depending on the surface state of a processed metallic material, a detailed defective part may exist in a surface treatment coat layer. Then, by making the processing liquid containing at least one sort of high molecular compounds chosen from the aqueous acids or water soluble polymer compound, and water-dispersion high molecular compound of the compound containing at least one sort of elements chosen from the group which consists of cobalt, nickel, tin, copper, titanium, and a zirconium

http://www4.ipd.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2007/07/03

contact, the above-mentioned detailed defective part is covered and corrosion resistance increases further.

[0038]

Although there is especially no definition, the oxide, the hydroxide, the fluoride, the ** fluoride, the chloride, the nitrate, the oxy-nitrate, the sulfate, the oxy-sulfate, the carbonate, the oxy-carbonate, a phosphoric acid salt, an oxy-phosphoric acid salt, an oxalate, an oxy-oxalate, an organometallic compound, etc. of said metallic element with easy acquisition can be used for the compound containing at least one sort of elements chosen from the group which consists of the above-mentioned cobalt, nickel, tin, copper, titanium, and a zirconium. Moreover, as for pH of the aqueous acids containing said metallic element, it is desirable that it is 2-8, and it can adjust it with alkali, such as acids, such as phosphoric acid, a nitric acid, a sulfuric acid, a hydrofluoric acid, a hydrochloric acid, and an organic acid, and a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a lithium hydroxide, an alkali-metal salt, an AMMONIUM salt, amines.

[0039]

Moreover, as at least one sort of high molecular compounds chosen from the above-mentioned water soluble polymer compound and the above-mentioned water-dispersion high molecular compound, the copolymer of the copolymer of polyvinyl alcohol, the Pori (meta) acrylic acid, an acrylic acid, and a methacrylic acid, ethylene, and acrylic monomers, such as an acrylic acid (meta) and an acrylic (meta) rate, the copolymer of ethylene and vinyl acetate, polyurethane, amino denaturation phenol resin, polyester resin, an epoxy resin, tannin, a tannic acid and its salt, phytic acid, etc. can be used, for example.

[0040]

this invention — a processed metallic material front face — a zirconium — and — or it is preparing the surface treatment coat layer which consists of the oxide and/or hydroxide of a metallic element which are chosen from titanium, and makes it possible to raise the corrosion resistance of a metallic material by leaps and bounds. Here, the oxide and hydroxide of said metallic element have the stable property chemically that an acid and alkali are hard to be invaded. Lifting of pH takes place in the cathode section in which a reduction reaction occurs [lowering of pH] again in the anode section to which metal elution takes place in the corrosive environment of a actual metal. Therefore, the surface treatment coat inferior to acid resistance and alkali resistance is dissolved under corrosive environment, and the effectiveness is lost. Since the principal component of the surface treatment coat layer in this invention can be easily invaded by neither an acid nor alkali, the effectiveness which was excellent under corrosive environment maintains it.

[0041]

Moreover, the aforementioned oxide and aforementioned hydroxide of a metallic element serve as very good barrier layer anodic oxide coating in order to make the network structure through a metal and oxygen. Although the corrosion of a metallic material changes also with environments used, it is the oxygen requirement mold corrosion in the situation that water and oxygen generally exist, and the corrosion speed is promoted by existence of components, such as a chloride. Here, since the surface-preparation coat layer of this invention has the barrier effectiveness over water, oxygen, and a corrosion acceleration component, it can demonstrate the outstanding corrosion resistance.

[0042]

Here, in order to raise the corrosion resistance of iron system ingredients, such as a cold rolled steel plate, a hot rolled steel plate, cast iron, and sintering material, using said barrier effectiveness, two or more 30 mg/m coating weight is required of said metallic element conversion, and it is two or more 50 mg/m coating weight more preferably two or more 40 mg/m. Moreover, in order to raise the corrosion resistance of zinc system ingredients, such as zinc or a galvanized steel sheet, and an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, two or more 20 mg/m coating weight is required of said metallic element conversion, and it is two or more 30 mg/m coating weight preferably. Furthermore, in order to raise the corrosion resistance of aluminum system ingredients, such as an aluminum cast and an aluminum alloy plate, two or more 10 mg/m coating weight is required of said metallic element conversion, and it is two or more 20 mg/m coating weight preferably. Moreover, in order to raise the corrosion resistance of magnesium system ingredients, such as a Magnesium alloy plate and a magnesium casting, two or more 10 mg/m coating weight is required of said metallic element conversion, and it is two or more 20 mg/m coating weight preferably. Although there is especially no limit about the upper limit of coating weight, if coating weight exceeds 1 g/m², the activity which it becomes easy to generate a crack in a surface treatment coat layer, and obtains a uniform coat will become difficult. Therefore, an iron system ingredient, a zinc system ingredient, and an aluminum system ingredient are more desirable than 1 g/m², and the upper limits of coating weight are 800 mg/m².

http://www4.ipd.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2007/07/03

[0043]

[Example]

An example is given to below with the example of a comparison, and the effectiveness of the processing liquid for surface treatment of this invention and the surface treatment approach is explained concretely. In addition, the processed raw material, degreaser, and coating which were used in the example are selected from the ingredients marketed to arbitration, and do not limit the actual application of the processing liquid for surface treatment of this invention, and the surface treatment approach.

[0044]

[Sample offering plate]

Cold rolled sheet steel, the melting galvanized steel sheet, the aluminum alloy plate, and the Magnesium alloy plate were used for the sample offering plate of an example and the example of a comparison. The code and breakdown of this sample offering plate are shown below.

In addition, the sample offering plate in the condition of having joined three kinds of metallic materials, SPC, GA, and aluminum, by spot welding was used for assessment of the appearance after surface offering plate. The sample offering plate of each respectively of SPC, GA, aluminum, and Mg and the sample offering plate in the condition of having joined three kinds of metallic materials, SPC, GA, and aluminum, by spot welding were used for assessment of the coating weight of a surface treatment coat layer. In assessment of the paint engine performance, a series of trials to surface treatment, paint, and a paint performance evaluation were carried out using the sample offering plate in the condition of having joined three kinds of metallic materials, SPC, GA, and aluminum, by spot welding. The top view of the sample offering plate with which drawing 1 carried out spot welding of three kinds of metallic materials, SPC, GA, and aluminum, and drawing 2 are the front view. 1 shows the spot welding section.

— SPC (cold rolled sheet steel: JIS-G -3141)

— GA (double-sided alloying melting galvanized steel sheet: the plating metals amount of 45g/m2)

— aluminum (aluminum-alloy plate: 6000 system aluminum alloy)

— Mg (Magnesium-alloy plate: JIS-H -4201)

[0045]

[Down stream processing]

The down stream processing of an example and the example of a comparison is as follows.

examples 1-4, an example 7, and an example of comparison 1-4: alkaline degreasing → rinsing → coating

chemical conversion → rinsing → pure rinsing → desiccation

example 5: — alkaline-degreasing → rinsing → electrolytic formation processing → rinsing → — pure —

rinsing → desiccation

example 6: — coat chemical conversion (cleaning formation combination) → rinsing → — pure — rinsing —

> desiccation

example 8: — alkaline-degreasing → rinsing → coat chemical conversion → rinsing → after-treatment →

— pure — rinsing → desiccation

example 9: — coat chemical conversion (cleaning formation combination) → rinsing → after-treatment →

— pure — rinsing → desiccation

example of comparison 5: — alkaline-degreasing → rinsing → surface control → phosphoric acid zinc

processing → rinsing → — pure — rinsing → desiccation

In the above, alkaline degreasing diluted the fine cleaner L4460 (trademark: Nihon Parkerizing Co., Ltd. make) with tap water to 2%, and it used them for it for 40 degrees C and 120 seconds, having carried out

the spray of an example and the example of a comparison to the processed plate. The example and the

example of a comparison carried out the spray of rinsing and pure rinsing after coat processing to the

processed plate for 30 seconds at the room temperature.

[0046]

Example 1

The water solution whose zirconium concentration is 200 ppm was prepared using the oxy-zirconium-nitrate reagent and the nitric acid. After warming this water solution at 45 degrees C, the isolation fluorine ion concentration which adjusts pH to 3.0 and is measured with a fluorine ion meter (IM-55G; Toa Electronics, Ltd. make) was adjusted to 1 ppm using the sodium-hydroxide reagent and the hydrofluoric acid, and it considered as the processing liquid for surface treatment. The total fluorine concentration in the processing liquid for surface treatment after adjusting isolation fluorine ion concentration was 50 ppm.

The sample offering plate which rinsed after cleaning was immersed in the above-mentioned processing liquid for surface treatment for 120 seconds, and surface treatment was performed.

[0047]

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

2007/07/03

Example 2

Zirconium concentration prepared the water solution 2000 ppm and whose nitric-acid root 5000 ppm and strontium concentration are 28470 ppm for 100 ppm and magnesium concentration using the oxy-zirconium-nitrate reagent, the magnesium nitrate reagent, and the strontium-nitrate reagent. After warming this water solution at 50 degrees C, the isolation fluorine ion concentration which adjusts pH to 4.0 using an aqueous ammonia reagent and a hydrofluoric acid, and is measured with a fluorine ion meter (IM-55G; Toa Electronics, Ltd. make) was adjusted to 80 ppm, and it considered as the processing liquid for surface treatment. The total fluorine concentration in the processing liquid for surface treatment after adjusting isolation fluorine ion concentration was 2000 ppm.

The sample offering plate which rinsed after cleaning was immersed in the above-mentioned processing liquid for surface treatment for 60 seconds, and surface treatment was performed.

[0048]

Example 3

Zirconium concentration prepared the water solution 5 ppm and whose nitric-acid root 2000 ppm and calcium concentration are 1000 ppm for 1000 ppm and titanium concentration using the hexafluoro zirconic acid (IV) water solution, the sulfuric-acid titanium (IV) water solution, the calcium-sulfate reagent, and the nitric acid. After warming this water solution at 40 degrees C, the isolation fluorine ion concentration which adjusts pH to 5.0 and is measured with a fluorine ion meter (IM-55G; Toa Electronics, Ltd. make) was adjusted to 25 ppm using the potassium-hydroxide reagent and the hydrofluoric acid, and it considered as the processing liquid for surface treatment. The total fluorine concentration in the processing liquid for surface treatment after adjusting isolation fluorine ion concentration was 2250 ppm.

The sample offering plate which rinsed after cleaning was immersed in the above-mentioned processing liquid for surface treatment for 90 seconds, and surface treatment was performed.

[0049]

Example 4

Titanium concentration prepared the water solution 7080 ppm and whose nitrous-acid root 5000 ppm and a nitric-acid root are 40 ppm for 5000 ppm and strontium concentration using the hexafluoro titanate (IV) water solution, the strontium-nitrate reagent, and the sodium-nitrite reagent. After warming this water solution at 35 degrees C, the isolation fluorine ion concentration which adjusts pH to 4.0 and is measured with a fluorine ion meter (IM-55G; Toa Electronics, Ltd. make) was adjusted to 10 ppm using the triethanolamine reagent and the hydrofluoric acid, and it considered as the processing liquid for surface treatment. The total fluorine concentration in the processing liquid for surface treatment after adjusting isolation fluorine ion concentration was 11900 ppm.

The above-mentioned processing liquid for surface treatment was sprayed on the sample offering plate which rinsed after cleaning by the spray for 120 seconds, and surface treatment was performed to it.

[0050]

Example 5

Zirconium concentration prepared the water solution 30520 ppm and whose chloric-acid root 100 ppm and a nitric-acid root are [5 ppm and titanium concentration] 100 ppm for 5 ppm and magnesium concentration using an oxy-zirconium-nitrate reagent, the hexafluoro titanate (IV) water solution, the magnesium nitrate reagent, the nitric acid, and the sodium-chlorate reagent. After warming this water solution at 30 degrees C, it considered as the processing liquid for surface treatment which adjusted pH to 6.0 and adjusted the isolation fluorine ion concentration measured with a fluorine ion meter (IM-55G; Toa Electronics, Ltd. make) to 0.5 ppm using the aqueous ammonia reagent and the hydrofluoric acid. The total fluorine concentration in the processing liquid for surface treatment after adjusting isolation fluorine ion concentration was 12 ppm.

The sample offering plate which rinsed after cleaning was used as cathode, the carbon electrode was used for the anode plate, it electrolyzed for 5 seconds by the electrolytic condition of 5 A/dm2 in said processing liquid for surface treatment, and surface treatment was performed.

[0051]

Example 6

Zirconium concentration prepared the water solution 5200 ppm and whose hydrogen peroxide 10 ppm and a nitric-acid root are 10 ppm for 150 ppm and magnesium concentration using the oxy-zirconium-nitrate reagent, the magnesium oxide reagent, the nitric acid, and the hydrogen-peroxide-solution reagent.

After warming this water solution at 50 degrees C, the isolation fluorine ion concentration which adjusts pH to 5.0 and is measured with a fluorine ion meter (IM-55G; Toa Electronics, Ltd. make) was adjusted to 50 ppm using the aqueous ammonia reagent and the hydrofluoric acid. 2g / L addition of the polyoxyethylene

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

2007/07/03

nonylphenyl ether (the number of ethyleneoxide addition mols: 12 mols) which is the Nonion system surface active agent further were done, and it considered as the processing liquid for surface treatment. The total fluorine concentration in the processing liquid for surface treatment after adjusting isolation fluorine ion concentration was 170 ppm.

The above-mentioned processing liquid for surface treatment was sprayed on the that oiling's is carried out without performing cleaning processing sample offering plate by the spray for 90 seconds, and surface treatment was performed to it at cleaning and coincidence.

[0052]

Example 7

Titanium concentration prepared the water solution 25660 ppm and whose permanganic acid 5000 ppm and a nitric-acid root are [100 ppm and cull SIMM concentration] 10 ppm for 50 ppm and magnesium concentration using the sulfuric-acid titanium (IV) water solution, the calcium nitrate reagent, the magnesium nitrate reagent, and the potassium permanganate reagent. Furthermore, after having added so that solid content concentration might become 1% in this water solution about a water-soluble acrylic high molecular compound (JURIMA AC-10L; Nippon Junyaku, Inc. make), and warming at 50 degrees C, the sodium-hydroxide reagent and the hydrofluoric acid adjusted pH to 3.0, the isolation fluorine ion concentration measured with a fluorine ion meter (IM-55G; Toa Electronics, Ltd. make) was adjusted to 95 ppm, and it considered as the processing liquid for surface treatment. The total fluorine concentration in the processing liquid for surface treatment after adjusting isolation fluorine ion concentration was 2000 ppm.

The sample offering plate which rinsed after cleaning processing was immersed in the above-mentioned processing liquid for surface treatment for 60 seconds, and surface treatment was performed.

[0053]

Example 8

The water-soluble acrylic high molecular compound (JURIMA AC-10L; Nippon Junyaku, Inc. make) ***** (ed) the water solution whose phosphoric acid reagents are 1% and are 2 g/L as a phosphoric acid root by solid content concentration. After warming this water solution at 40 degrees C, with the aqueous ammonia reagent, pH was adjusted to 4.5 and after-treatment liquid was produced. The surface treatment of an example 5 — a coat — the sample offering plate which performed formation and rinsing was immersed in the above-mentioned after-treatment liquid for 30 seconds, and after treatment was performed.

[0054]

Example 9

After preparing the water solution whose zirconium concentration is 50 ppm and whose cobalt concentration is 50 ppm and warming said water solution at 40 degrees C further using a hexafluoro zirconic acid (IV) water solution and a cobalt nitrate reagent, with the aqueous ammonia reagent, pH was adjusted to 5.0 and after-treatment liquid was produced. The surface treatment of an example 6 — a coat — the sample offering plate which performed formation and rinsing was immersed in the above-mentioned after-treatment liquid for 30 seconds, and after treatment was performed.

[0055]

The example 1 of a comparison

Zirconium concentration prepared the water solution 1000 ppm and whose nitric-acid root 500 ppm and magnesium concentration are 6780 ppm using the oxy-zirconium-nitrate reagent, the magnesium nitrate reagent, and the nitric acid. After warming this water solution at 45 degrees C, the sodium-hydroxide reagent adjusted pH to 4.0, and it considered as the processing liquid for surface treatment. It was 0 ppm as a result of measuring the isolation fluorine ion concentration in said processing liquid for surface treatment with a commercial fluorine ion meter (IM-55G; Toa Electronics, Ltd. make).

The sample offering plate which rinsed after cleaning was immersed in the above-mentioned processing liquid for surface treatment for 120 seconds, and surface treatment was performed.

[0056]

The example 2 of a comparison

The water solution whose titanium concentration is 2000 ppm was adjusted using the sulfuric-acid titanium (IV) water solution. After warming said water solution at 50 degrees C, the aqueous ammonia reagent and the hydrofluoric acid adjusted pH to 3.5, the isolation fluorine ion concentration measured with a fluorine ion meter (IM-55G; Toa Electronics, Ltd. make) was adjusted to 400 ppm, and it considered as the processing liquid for surface treatment.

The sample offering plate which rinsed after cleaning was immersed in the above-mentioned processing liquid for surface treatment for 90 seconds, and surface treatment was performed.

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2007/07/03

[0057]

The example 3 of a comparison

ALC Press which is commercial clo MIKKU chromate treatment drugs — Lom 713 (trademark; Nihon Parkerizing Co., Ltd. make) was diluted with tap water to 3.6%, and whenever [total acidity and free-acid] was further adjusted to the core of a catalog value.

It was immersed in said chromate treatment liquid which warmed the sample offering plate which rinsed after cleaning at 35 degrees C for 60 seconds, and chromate treatment was performed.

[0058]

The example 4 of a comparison

The PAL coat 3756 (trademark; Nihon Parkerizing Co., Ltd. make) which is commercial non chromate treatment drugs was diluted with tap water to 2%, and whenever [total acidity and free-acid] was further adjusted to the core of a catalog value. It was immersed in the above-mentioned non chromate treatment liquid which warmed the sample offering plate which rinsed after cleaning at 40 degrees C for 60 seconds, and non chromate treatment was performed.

[0059]

The example 5 of a comparison

After spraying the liquid which diluted with tap water pre PAREN ZN (trademark; Nihon Parkerizing Co., Ltd. make) which is a surface control processing agent to 0.1% by the spray for 30 seconds with a room temperature on the sample offering plate which rinsed after cleaning The PAL bond L3020 (trademark; Nihon Parkerizing Co., Ltd. make) is diluted with tap water to 4.8%. Furthermore, after 200 ppm added by using a hydrogen fluoride sodium reagent as a fluorine, the acid zinc coat which is immersed in the acid zinc chemical conversion liquid which adjusted whenever [total acidity and free-acid] to the core of a catalog value, and which does not get 42 degrees C, and does not shine was deposited.

[0060]

[Assessment of a surface treatment coat]

Viewing estimated the appearance of the sample offering plate after the surface treatment of an example and the example of a comparison. The result is shown in a table 1. Moreover, the coating weight of a surface treatment coat layer was measured with X-ray fluorescence equipment (system 3270; product made from Physical science Electrical-and-electric-equipment Industry). The result is shown in a table 2 and a table 3. In addition, the coating weight of a surface treatment coat layer measured about the case (with no junction) where it processes separately, without joining each metallic material, and the case (those with junction) where it joined and processes by spot welding.

[0061]

[A table 1]

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2007/07/03

	表面処理後の外観		
	SPC上	GA上	Al上
実施例 1	均一干渉色	均一灰黒色	均一白色
実施例 2	均一干渉色	均一灰黒色	均一白色
実施例 3	均一干渉色	均一灰黒色	均一白色
実施例 4	均一干渉色	均一灰黒色	均一白色
実施例 5	均一干渉色	均一灰黒色	均一白色
実施例 6	均一干渉色	均一灰黒色	均一白色
実施例 7	均一干渉色	均一灰黒色	均一白色
比較例 1	皮膜析出せず	皮膜析出せず	白色ムラ
比較例 2	淡黄色	灰色ムラ	白色ムラ
比較例 3	皮膜析出せず	若干黄変	1 黄金色
比較例 4	皮膜析出せず	皮膜析出せず	白色均一
比較例 5	素地露出あり	灰色均一	白色、ムラあり

[0062]

A table 1 shows the appearance assessment result of the surface treatment coat obtained in the example and the example of a comparison. The example was able to obtain the uniform coat to all the metallic material kinds of all sample offering plates. Furthermore, signs that the surface treatment coat deposited also in the spot welding section of the sample offering plate used in the example were observed. On the other hand, in the example of a comparison, a uniform coat was not able to be deposited to all sample offering plates. Especially, in the examples 3, 4, and 5 of a comparison, the coat did not deposit at all in the spot welding section. Moreover, although the example 5 of a comparison was phosphoric acid zinc processing liquid used in case cold rolled sheet steel, a galvanized steel sheet, and an aluminum alloy are processed simultaneously, on the conditions which joined each test piece by welding, the part which the metallic material base called SUKE on cold rolled sheet steel exposed had appeared like this trial.

[0063]

[A table 2]

	表面処理皮膜層の付着量 (接合なし) (ジルコニウム、及びチタニウムの合計付着量: mg/m ²)			
	SPC上	GA上	Al上	Mg上
実施例 1	122	67	48	45
実施例 2	108	66	49	41
実施例 3	61	58	42	38
実施例 4	73	59	14	12
実施例 5	41	52	38	26
実施例 6	35	38	25	19
実施例 7	31	29	24	18
比較例 1	Trace	Trace	Trace	Trace
比較例 2	25	15	15	10
比較例 3	Trace	Cr 33	Cr 95	Cr 75
比較例 4	Trace	Trace	25	15
比較例 5	皮膜重量 2.5 g/m ²	皮膜重量 4.5 g/m ²	皮膜重量 1.2 g/m ²	皮膜重量 0.5 g/m ²

[0064]

[A table 3]

	表面処理皮膜層の付着量 (接合あり) (ジルコニウム、及びチタニウムの合計付着量: mg/m ²)			
	SPC上	GA上	Al上	
実施例 1	125	67	48	
実施例 2	118	66	49	
実施例 3	65	58	42	
実施例 4	72	59	14	
実施例 5	45	52	38	
実施例 6	38	38	25	
実施例 7	32	29	24	
比較例 1	Trace	Trace	Trace	
比較例 2	28	17	12	
比較例 3	Trace	Cr 35	Cr 85	
比較例 4	Trace	Trace	21	
比較例 5	皮膜重量 2.8 g/m ²	皮膜重量 4.7 g/m ²	皮膜重量 0.7 g/m ²	

[0065]

A table 2 and a table 3 show the measurement result of the coating weight of the surface treatment coat obtained in the example and the example of a comparison. In the example, target coating weight was able to be obtained to all the metallic material kinds of all sample offering plates. Moreover, the coating weight of the surface treatment coat layer in an example depends on the existence of junction of a sample offering plate and was fixed. It was able to receive and a uniform coat was not able to be deposited to all sample offering plates a passage clear from a coat appearance assessment result in the example of a comparison.

[0066]
[Assessment of the paint engine performance]
(Production of a paint performance-evaluation plate)
In order to evaluate the paint engine performance of the surface treatment plate of an example and the example of a comparison,
cation electrodeposition coating → -- pure rinsing → -- it painted at the process which can be burned, can be → middle-coat → burned and can be → finishing → burned. Cation electrodeposition coating, middle-coat paint, and the finishing paint are as follows.
Cation electrodeposition coating: 175 degrees C should be burned for 20 minutes an epoxy system cation electrodeposition paint (EREKURON 9400: Kansai Paint Co., Ltd. make), electrical-potential-difference 200V, and 20 micrometers of thickness.
Middle-coat paint: 140 degrees C should be burned for 20 minutes an amino alkyd system coating (Amylec TP-37 gray: Kansai Paint Co., Ltd. make), spray coating, and 35 micrometers of thickness.
Finishing paint: 140 degrees C should be burned for 20 minutes an amino alkyd system coating (Amylec TM-13 white: Kansai Paint Co., Ltd. make), spray coating, and 35 micrometers of thickness.
[0067]
(Paint performance evaluation)
The paint engine performance of an example and the example of a comparison was evaluated. The result is shown in a table 4 and a table 5. Evaluation criteria and a code are shown below. In addition, suppose the paint film in the completion event of electrodeposition coating that an electrodeposited paint film and the paint film in the completion event of finishing paint are called 3coats paint film.
**1 SST: Salt spray test (electrodeposited paint film)
**2 SDT: Salt warm water trial (electrodeposited paint film)
**3 1st ADH: Primary adhesion (3coats paint film)
**4 2nd ADH: Secondary deck-watertight-luminaire adhesion (3coats paint film)
[0068]
SST: The fuel spray (it applies to JIS-Z-2371) of the salt water was carried out to the electrodeposition coating plate into which the cross cut was put by the sharp cutter 5% for 840 hours. The both-sides maximum bulging width of face from the cross-cut section was measured after fuel-spray termination. SDT: It was immersed in the 5wt(s)% NaCl water solution which carried out temperature up of the electrodeposition coating plate to 50 degrees C for 840 hours. The whole surface of the test piece which rinsed → dried [ordinary temperature] with tap water after immersion termination was exfoliated with the gummed cloth tape, and the surface-of-separation product of the paint film on each metallic material was judged visually.
[0069]
1st ADH: The 100 squares of 2mm spacing were cut by the sharp cutter to 3coats paint film. Cellophane tape exfoliation of the squares section was performed and the exfoliation number of the squares was counted.
2nd ADH: 3coats paint plate was immersed in 40-degree C deionized water for 240 hours. The 100 squares of 2mm spacing were cut by the sharp cutter after immersion. Cellophane tape exfoliation of the squares section was performed and the exfoliation number of the squares was counted.
[0070]
[A table 4]

	電着塗膜の塗装性能					
	SST			SDT		
	両側最大膨れ幅 (mm)			剥離面積 (%)		
	SPC上	GA上	Al上	SPC上	GA上	Al上
実施例 1	2.0	0.5	0.5	5>	5>	5>
実施例 2	2.0	0.5	0.5	5>	5>	5>
実施例 3	3.0	0.5	0.5	5>	5>	5>
実施例 4	3.0	0.5	0.5	5>	5>	5>
実施例 5	3.0	0.5	0.5	5	5>	5>
実施例 6	3.5	1.0	0.5	10	5>	5>
実施例 7	3.5	1.0	0.5	10	5>	5>
実施例 8	2.5	0.5	0.5	5>	5>	5>
実施例 9	2.5	0.5	0.5	5>	5>	5>
比較例 1	6.5	3.5	3.0	70	40	15
比較例 2	4.5	2.0	0.5	30	10	5
比較例 3	10.0	5.0	0.5	80	40	5>
比較例 4	10.0	5.0	1.0	90	50	10
比較例 5	5.0	2.0	2.0	40	10	20

[0071]
A table 4 shows the paint performance-evaluation result of an electrodeposited paint film. The example showed good corrosion resistance to all sample offering plates. Since it received and isolation fluorine ion was not included at all in the processing liquid for surface treatment in the example 1 of a comparison, a surface treatment coat did not fully deposit but corrosion resistance was inferior. Moreover, in the example 2 of a comparison, since the isolation fluorine ion concentration in the processing liquid for surface treatment was high, it was the result of the coat coating weight on SPC being small inferior to corrosion resistance especially. Although examples 5 and 6 showed the paint engine performance superior to the example of a comparison, they were the results of the corrosion resistance after electrodeposition coating being inferior a little as compared with other examples. However, corrosion resistance improved further by performing after treatment as shown in examples 8 and 9.
[0072]
Although the corrosion resistance of aluminum was excellent since the chromate treatment agent for aluminum containing alloys and the example 4 of a comparison were the non chromate treatment agents for aluminum containing alloys, the corrosion resistance of other sample offering plates was inferior to an example in the example 3 of a comparison clearly. The example 5 of a comparison is phosphoric acid zinc processing in which it is generally used as current and a cation electrodeposition coating substrate. However, also in the example 5 of a comparison, it was the result of being inferior like this trial on the conditions which joined each test piece by welding as compared with an example.
[0073]
[A table 5]

	3coats塗膜の塗装性能							
	1 st ADH				2 nd ADH			
	SPC上	GA上	AI上	SPC上	GA上	AI上	AI上	AI上
実施例 1	0	0	0	0	0	0	0	0
実施例 2	0	0	0	0	0	0	0	0
実施例 3	0	0	0	0	0	0	0	0
実施例 4	0	0	0	0	0	0	0	0
実施例 5	0	0	0	0	0	0	0	0
実施例 6	0	0	0	0	0	0	0	0
実施例 7	0	0	0	0	0	0	0	0
実施例 8	0	0	0	0	0	0	0	0
実施例 9	0	0	0	0	0	0	0	0
比較例 1	0	0	0	0	5	8	0	0
比較例 2	0	0	0	0	0	0	0	0
比較例 3	6	0	0	17	3	0	0	0
比較例 4	0	0	0	5	0	0	0	0
比較例 5	5	0	0	8	0	0	0	6

a zinc system ingredient, an aluminum system, and a magnesium system ingredient thru/or four sorts since respectively independent simultaneous can be deposited with the treatment bath which does not contain a component harmful to the impossible environment with the conventional technique, without generating a sludge. Moreover, even if it does not perform the surface control process of a processed metallic material, a surface treatment coat can be deposited, and compaction of down stream processing and space-saving-ization are attained in that case.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The top view of a sample offering plate

[Drawing 2] The front view of a sample offering plate

[Description of Notations]

1 Spot Welding Section, SPC Cold Rolled Sheet Steel, GA Melting Galvanized Steel Sheet, Aluminum Aluminum Alloy Plate

[Translation done.]

[0074]

A table 5 shows the adhesion assessment result of 3coats plate. The example showed good adhesion to all sample offering plates. About 1st ADH, although it was a good result also in the example of a comparison, there was no level which shows good adhesion to all sample offering plates like the corrosion resistance of an electrodeposited paint film in 2nd ADH. Moreover, in the example 5 of a comparison, the sludge which is a by-product at the time of phosphoric acid zinc processing had occurred in the treatment bath after surface preparation. However, in the example, generating of a sludge was not accepted in which level.

[0075]

It is clear that it is possible to deposit the surface treatment coat which processes SPC, GA, and aluminum simultaneously, without changing a treatment bath and processing conditions by using the processing liquid for surface treatment and the surface treatment approach of being this invention article, and is excellent in adhesion and corrosion resistance from the above result. Furthermore, it became possible by using this invention to deposit the surface treatment coat which is excellent in corrosion resistance also on a weld zone. moreover, the surface treatment approach of this invention contacts a processed metallic material and the processing liquid for surface treatment -- being sufficient -- a sake -- the interior of the bag structured division -- like -- the stirring effectiveness -- not being expectable -- a part -- a surface treatment coat -- depositing -- making -- corrosion resistance -- it is possible to aim at improvement.

[0076]

[Effect of the Invention]

According to the processing liquid for surface treatment of this invention, and the surface treatment approach using this processing liquid, the surface treatment coat which is excellent in the corrosion resistance after paint in the surface of metal which becomes about two sorts of an iron system ingredient,